This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**A propos de ce livre**

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

**Consignes d'utilisation**

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

**À propos du service Google Recherche de Livres**

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06633215 0

[redacted]

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE GÉNÉRALE

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE GÉNÉRALE

COMPRENANT

LES PRINCIPALES APPLICATIONS DE LA CHIMIE

AUX SCIENCES BIOLOGIQUES ET AUX ARTS INDUSTRIELS

PAR

**Paul SCHÜTZENBERGER**

PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE

TOME PREMIER

*Deuxième édition*

PARIS

LIBRAIRIE HACHETTE ET Cie

79, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 79

1884

Droits de propriété et de traduction réservés

PARIS, IMPRIMERIE A. LAHURE
9, Rue de Fleurus, 9

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE GÉNÉRALE

COMPRENANT

LES PRINCIPALES APPLICATIONS DE LA CHIMIE

AUX SCIENCES BIOLOGIQUES ET AUX ARTS INDUSTRIELS

PAR

**Paul SCHÜTZENBERGER**

PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE

TOME PREMIER

*Deuxième édition*

PARIS

LIBRAIRIE HACHETTE ET Cie

79, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 79

1884

*Droits de propriété et de traduction réservés*

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
592661 A
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R 1932 L

# INTRODUCTION

Dans sa marche continue et ascendante vers le progrès, la chimie, l'une des sciences expérimentales les plus vastes et les plus importantes, accumule chaque jour des données nouvelles et, en augmentant ses richesses, subit des variations et des changements périodiques dans les théories et dans les doctrines au moyen desquelles on cherche à expliquer, à grouper et à relier la masse considérable de faits révélés par l'observation.

L'étude de ces fluctuations est du plus grand intérêt philosophique. Elle donne une haute idée de la portée de l'esprit humain et accuse en même temps son côté faible, sa tendance à céder aux entraînements et aux illusions, à accepter souvent comme démontrés des principes qui concordent avec les données du moment, mais qui demain disparaîtront sous la marée montante de nouvelles découvertes. Elle nous apprend combien il est nécessaire d'être défiant et sceptique dès que l'on sort du domaine des faits pour entrer dans celui de l'hypothèse qui doit les interpréter.

Loin de nous la pensée de condamner, en écrivant ces lignes, les puissants efforts des penseurs qui cherchent à utiliser les vastes matériaux mis à leur disposition par leurs devanciers et augmentés par leurs propres découvertes.

La théorie est non-seulement utile, mais encore indispensable au chimiste; c'est le phare qui le guide vers l'inconnu, qui lui permet de poursuivre sa route au milieu des ténèbres et l'empêche d'osciller au hasard et sans suite. Mais, il faut bien le reconnaître et l'avouer, ce phare est encore incomplètement éclairé et ne peut servir qu'à courte distance. A chaque étape il convient de l'orienter à nouveau; car la voie qui nous conduit à la vérité est une ligne brisée.

Une idée d'ensemble, une théorie en un mot, née de la comparaison d'une série étendue de données du même ordre et appuyée sur elles avec

logique, réunit beaucoup de chances de s'appliquer également bien à d'autres faits analogues. De là l'illusion, difficile à éviter, sur la valeur absolue d'une théorie si souvent vérifiée, tant que l'on évolue dans le plan où elle a été construite, plan qu'elle permet d'explorer dans toutes ses directions, en rendant sous cette forme restreinte de réels services.

Il n'en est plus de même dès que l'on sort de l'ordre de phénomènes qui a servi à édifier une doctrine partielle. Les probabilités de concordance entre l'hypothèse et la réalité deviennent alors presque nulles. A ce moment il convient de rectifier la position des jalons et de déterminer les points de contact entre le premier plan exploré et le second; puis, à mesure que les horizons scientifiques se multiplient, on est conduit à relier par une surface théorique de plus en plus générale et étendue les lignes et les surfaces partielles devenues insuffisantes.

L'évolution des idées est donc nécessairement et fatalement liée au progrès expérimental. Nul, quelque grand qu'il soit, ne peut l'enrayer en écrivant le mot *dogme* au-dessus d'un énoncé.

L'histoire de la science nous offre un exemple non interrompu des transformations successives des doctrines. Certes Stahl, l'éminent savant et le penseur profond qui imagina le phlogistique, ne fut pas un esprit ordinaire. Sa théorie n'était pas au dix-huitième siècle aussi inadmissible qu'elle nous le paraît aujourd'hui. Elle reliait et généralisait admirablement les faits chimiques, à une époque où les relations de poids étaient reléguées au second plan. Ce n'est pas pour cette idée un diplôme d'absurdité que d'avoir régné en souveraine pendant un demi-siècle et d'avoir captivé des esprits aussi sérieux et aussi divers que Scheele, Priestley, Cavendish, Bergman, Wenzel, etc.

Lavoisier n'a détrôné Stahl que parce qu'il a inauguré une nouvelle méthode expérimentale et étudié les réactions chimiques non plus seulement au point de vue qualitatif et des circonstances apparentes qui accompagnent les phénomènes, mais surtout sous le rapport du poids des corps mis en présence. Devant une pesée bien faite, une mesure de gaz exacte, démontrant qu'un métal chauffé au contact de l'air augmente de poids et que cette augmentation est égale au poids de l'air disparu, le système édifié par Stahl, et maintenu debout pendant si longtemps, s'écroula tout entier, parce qu'il était en flagrante contradiction avec les faits.

Tout entier, c'est trop dire; ce n'est que la forme défectueuse que lui avait donnée son auteur, faute de connaissances suffisantes, qui dis-

parut. Quelque chose de ce système subsiste. Ce phlogistique, cet être presque immatériel et insaisissable que Stahl supposait s'échapper des corps en combustion, nous le retrouvons dans la chaleur qui rayonne au moment de l'oxydation. Les corps qui brûlent, les métaux qui se changent en terres, perdent quelque chose : ils perdent de la chaleur, de la force vive. Mais en même temps ils gagnent de l'oxygène : c'est ce que Stahl n'avait pas vu, parce qu'il ne pesait ni ne mesurait, et ce que Lavoisier mit en lumière, la balance étant pour lui le plus sûr et le plus précieux des réactifs.

La puissante logique de Berthollet ne put empêcher que son originale conception de l'action chimique et de l'affinité, dont nous parlons dans le corps de cet ouvrage, ne se trouvât bientôt en désaccord avec les résultats expérimentaux de Proust. De ces lois et de ces principes il survit cependant un chapitre important, qu'il a suffi de mettre en harmonie de langage avec les idées nouvelles pour en former une théorie partielle, très-utile comme guide toutes les fois que l'on entre dans l'ordre de faits que Berthollet avait généralisé.

Un peu plus tard, H. Davy et Berzélius, séduits et entraînés par leurs brillantes découvertes électrochimiques, croyaient fonder sur des bases bien solides et bien sérieuses leur théorie électrique des réactions et l'hypothèse de la polarité, qui est venue se heurter et échouer contre des faits positifs, malgré toute l'ardeur que mit le célèbre chimiste suédois à les défendre.

Devant ce puissant mouvement de progression qui entraîne les esprits, souvent malgré eux, les luttes personnelles disparaissent et s'effacent, quelque illustres que soient les noms de ceux qui les ont soutenues. Ces luttes sont, du reste, elles-mêmes un élément de progrès.

Pour édifier de grandes choses il faut non-seulement du génie ou du talent, mais encore de la passion. Aussi est-il bien difficile à un chef d'école marchant à la tête d'une génération de travailleurs, après avoir donné à la science une puissante impulsion, élargi dans le sens de ses idées le cercle des connaissances humaines et réalisé une riche moisson de découvertes, de s'arrêter à temps et de résister à l'entraînement de la vitesse acquise.

L'histoire, qui est toujours impartiale et juste, sait faire la part de ces faiblesses inhérentes à la nature humaine ; elle les relègue au second plan et fait ressortir les services rendus.

Parmi les questions qui ont le plus passionné l'esprit humain et donné lieu aux controverses et aux hypothèses les plus variées, se trouve celle de la nature intime des corps, de l'essence de la matière. Les anciens philosophes dissertaient volontiers et avec ardeur sur ce sujet. Lucrèce lui consacre tout un poème, *De natura rerum*. Aucun esprit scientifique n'échappe aux préoccupations de ce genre.

Nous croyons donc utile de donner, dans cette introduction, une idée des opinions et des hypothèses les plus saillantes sur ce point, de celles qui ont réuni le plus grand nombre de suffrages et d'adhérents, ou qui portent un certain cachet d'originalité : tout en reconnaissant, comme l'a dit notre illustre doyen, M. Dumas, que sur un sujet aussi délicat on court toujours risque d'en dire trop, quelque peu qu'on en dise.

Dans le corps de l'ouvrage, consacré surtout à grouper les faits expérimentaux et à en tirer des conséquences légitimes, nous ferons tout à fait abstraction des spéculations encore hypothétiques sur la nature des corps.

Avant d'aller plus loin, disons-le tout de suite et disons-le bien haut, afin qu'il n'y ait pas de confusion possible et que tout le monde puisse l'entendre, entre ce que l'on appelle aujourd'hui *théorie atomique* et *notation atomique*, théorie et notation que nous avons cru devoir adopter avec la majorité des chimistes, et la très-ancienne *hypothèse* des atomes et de la matière discontinue, il n'y a qu'un lien excessivement lâche, un nœud qu'il est loisible à tout le monde de défaire sans employer l'épée d'Alexandre.

La notion des atomes et de la matière discontinue est une hypothèse, et rien de plus.

La théorie atomique et la notation qu'elle a adoptée procèdent au contraire uniquement de l'expérience, comme l'a fait ressortir avec tant de vérité M. Wurtz dans sa *Théorie atomique ;* elle est fondée sur des faits certains, indéniables, dont elle tire des déductions légitimes. Elle est *indépendante* de l'hypothèse des atomes et ne s'y rattache que par un langage figuré et une nomenclature dont il y aurait peut-être avantage à la débarrasser.

L'atome chimique ne constitue pas *nécessairement* une petite masse non divisible, invariable en poids, en forme et en volume. L'atome chimique n'est pour nous que *la plus petite quantité pondérable d'un élément qui puisse entrer en réaction*. Nous envisageons cette *plus petite quantité* non comme une valeur absolue, mais comme un rap-

port; et si nous la fixons par un nombre, c'est uniquement par comparaison avec la base du système de notation adopté.

En prenant l'hydrogène comme base et comme unité, l'expérience apprend que les proportions de chlore qui entrent en jeu dans les réactions *sont toujours* des multiples entiers de 35,5, et que le plus petit facteur entier est l'unité. 35,5 est ce que nous appelons l'*atome* de chlore.

En dehors de cette définition, il nous est loisible de nous faire de l'atome telle idée qu'il nous plaira; nous pouvons le considérer comme un point matériel insécable et doué d'une grandeur et d'une forme réelles, ou comme une particule divisible elle-même dans une certaine mesure en particules plus petites; admettre que cet atome n'a aucune dimension réelle, pourvu qu'il reste avec la base dans le rapport de masse $\frac{35,5}{1}$; ou bien encore l'envisager comme un mouvement particulier d'une portion limitée d'un fluide continu qui remplit l'espace. Tout cela importe peu; rien d'essentiel et de vraiment scientifique ne disparaîtra des principes, des lois et des déductions de la théorie.

Dalton, que l'on considère comme le promoteur de la théorie atomique, dit dans son *New system of Chemical philosophy* (1808-1810) que les corps sont composés d'atomes, qu'un atome d'un élément peut se combiner avec un, deux, trois, etc., atomes d'un autre élément, mais non avec des fractions d'atome. Tout cela est parfaitement exact, et personne ne peut le contester, tant que l'on conserve au mot *atome* chimique la définition donnée plus haut; ce n'est qu'une traduction de la belle et féconde découverte due à Dalton de la loi des poids suivant lesquels un même élément s'unit à un poids constant d'un autre corps simple, poids qui sont des multiples simples de l'un d'entre eux. Si l'on veut aller plus loin et se faire une idée quelconque de la nature intime et réelle de cet atome chimique, on entre aussitôt dans le champ de l'hypothèse et des discussions.

Il est certain que les atomistes qui ont suivi Dalton penchent comme lui vers l'idée d'une matière discontinue, formée de particules isolées, de grandeurs distinctes, et identifient les atomes chimiques avec ces particules.

Le chef de l'école atomique en France, M. Wurtz, s'exprime ainsi dans son dernier ouvrage : « Les forces que l'on considère en mécanique, il faut bien qu'elles émanent de quelque chose et qu'elles s'ap-

[illegible] à quelque chose. En chimie nous supposons qu'elles ont pour [illegible] de départ et d'application les particules imperceptibles, mais [illegible] définies, qui représentent les proportions fixes suivant les[illegible] les corps se combinent. Ces particules, nous les nommons [illegible] tout à interpréter la notion moderne et précise des pro[illegible] définies et multiples en poids et en volumes par une hypothèse [illegible] et qui conserve le caractère d'une hypothèse, même dans sa [illegible] »

[illegible] Wurtz est donc atomiste à la manière de Dalton; mais il fixe lui-[illegible] la limite précise où il sort de l'expérience pour entrer dans le [illegible] hypothèse qui l'a séduit. Il reconnaît de plus, avec une fran[illegible] laquelle on ne saurait trop applaudir, que cette hypothèse n'est [illegible] et ne constitue pas une théorie parfaite, car il ajoute [illegible] est-ce à dire que cette hypothèse s'impose parce qu'elle [illegible] tout de choses en chimie et en physique? Il n'en est pas ainsi. [illegible] forme actuelle elle est bien loin d'être parfaite, et si elle in[illegible] merveille certains phénomènes de poids et de mesures, qui à [illegible] fondamentaux en chimie, elle laisse dans l'ombre d'autres [illegible] Or une théorie parfaite devrait non-seulement guider [illegible] elle devrait la devancer. »

[illegible] sort de l'hypothèse dont il s'agit, une chose [illegible] : c'est la notation qu'on appelle *atomique*, [illegible] lui donner un nom, mais qui est indépendante jus[illegible] point de l'hypothèse qu'elle rappelle. »

[illegible] c'est précisément en raison de cette indé[illegible] notre pensée, n'est pas partielle seulement, mais [illegible] proposé, non une simple séparation, mais un [illegible]

[illegible] une matière discontinue formée de particules indi[illegible] dans leur forme et leur masse, séparées par des [illegible] Nous la trouvons discutée et présentée [illegible] dans les écrits des philosophes grecs; mais sans [illegible] doit être reportée beaucoup plus haut, car elle [illegible] à l'éducation naturelle de l'homme, habitué [illegible] en masses de propriétés et de grandeurs [illegible] intermédiaire que l'on se rend le plus aisément [illegible] apparents des corps : divisibilité dans

des limites très-étendues, faculté de se dilater et de se contracter sous l'influence des variations de température, des changements de pression extérieure. Dans un ordre de faits plus délicats et plus scientifiques, elle a permis d'expliquer et même de calculer rigoureusement, avec le secours des mathématiques, les propriétés fondamentales des fluides élastiques, des gaz. Ce résultat serait à lui seul un puissant argument en faveur de l'exactitude de l'hypothèse; mais il ne faut pas se dissimuler que la concordance entre le calcul mathématique et l'expérience n'a été obtenue qu'en greffant de nouvelles hypothèses sur la première, celles de mouvements de projection en ligne droite, de mouvements vibratoires et de rotation des particules indépendantes ou des atomes; en d'autres termes, en prêtant hypothétiquement à des choses hypothétiques les qualités dont on avait besoin pour arriver à une solution satisfaisante du problème.

On a dit bien souvent que la chimie devait à la théorie atomique, à l'hypothèse de Dalton, ses plus importantes conquêtes. Nous pensons qu'il y a là une illusion, une espèce de mirage d'autant plus facile à écarter qu'il ne repose que sur la confusion entre l'atome chimique, vérité expérimentale, et l'atome de l'hypothèse d'une matière discontinue. Ce sont les lois numériques fondamentales développées dans cet ouvrage, la loi de la conservation du poids de la matière mise en jeu dans les réactions chimiques, la loi des proportions fixes et définies, la loi des proportions multiples, la loi de Gay-Lussac relative aux combinaisons des gaz, lois que l'hypothèse des atomes ne fait que relier et expliquer, qui sont l'origine et le point de départ de toutes les vues générales ayant exercé une influence sérieuse sur les développements de la science. La théorie des types, celle de l'atomicité ou de la capacité de saturation des corps, qui a servi de guide à M. Dumas dans sa classification des éléments et à laquelle la chimie organique doit sa forme actuelle et sa rapide expansion, sont nées de ces lois expérimentales et non de l'hypothèse des atomes. Celle-ci n'a fait prévoir aucun fait vérifié *a posteriori* par l'expérience. Elle semble, il est vrai, les expliquer tous, mais par un procédé peu scientifique, consistant à doter successivement ces atomes des propriétés que l'expérience nous révèle dans les corps.

Ce n'est pas tout. Voici une difficulté plus sérieuse encore et qui vient singulièrement embarrasser cette hypothèse : à ces atomes élé-

mentaires identiques pour un même élément, distincts d'un corps simple à l'autre par leurs formes, par leurs masses, par la nature des mouvements vibratoires ou autres dont ils sont animés, nous devons attribuer, pour nous rendre compte de l'affinité, des forces attractives spéciales, tantôt simples, tantôt multiples, variables dans leur espèce et dans leurs effets d'un élément à l'autre.

Newton, en expliquant le système du monde par l'attraction universelle, avait soin d'ajouter que les choses se passent *comme si* les masses s'attiraient mutuellement à distance.

En chimie, nous pouvons dire aussi, en observant cette prudente réserve : Les choses se passent *comme si* des atomes ou des particules s'attiraient et se soudaient pour former des molécules complexes. Mais il nous est impossible d'aller plus loin et d'admettre qu'une particule de chlore, par exemple, possède *réellement* une force attractive spéciale, s'exerçant sur une particule d'hydrogène, capable de la précipiter sur elle et de l'y maintenir fixée. Ces forces occultes et spéciales que nous sommes obligés d'attribuer aux atomes pour arriver à expliquer chaque ordre de faits sont bien peu en rapport avec la grande pensée de l'unité des forces de la nature admise en principe depuis les importantes découvertes de la théorie mécanique de la chaleur. Cette unité doit s'étendre aux phénomènes chimiques aussi bien qu'aux phénomènes physiques. Les conquêtes de la thermochimie sont là comme une preuve certaine des relations intimes qui existent entre une réaction chimique et les manifestations de la chaleur, de l'électricité et de la lumière.

Tout le monde sent que nous vivons en pleine période de transformation. Les idées et les théories générales sur l'affinité se modifient et s'élargissent ; une aurore nouvelle mêle son éclat naissant aux lumières du passé. Comment et sous quelle forme verrons-nous se faire la soudure définitive entre la chimie, si longtemps isolée, et les sciences physiques? C'est ce qu'il est impossible de préciser aujourd'hui. C'est déjà beaucoup de savoir qu'elle se fera, et cela dans un avenir relativement prochain.

L'unité des forces de la nature n'est plus seulement une aspiration vague de l'esprit : elle nous apparaît comme une vérité et l'une des plus grandes conquêtes de la science, fondée qu'elle est sur la transformation de ces forces, démontrée par l'expérience, en qualité et en quantité. Elle donne un très-grand poids à l'idée de l'unité de la matière, dont elle est sœur.

Personne ne peut plus admettre, en face des relations et des analogies nombreuses que présentent les corps simples entre eux, en présence de la variation périodique de leurs propriétés à mesure que le poids atomique augmente, périodicité mise en lumière par M. Mendelejeff, que les éléments soient des individualités absolument indépendantes et sans lien.

Dans l'hypothèse atomique on cherche à expliquer ces relations remarquables en supposant qu'en dehors de leur forme et de leur masse, les atomes simples sont doués de mouvements spéciaux déterminant une grande partie de leurs caractères physiques et chimiques. A la rigueur, il se pourrait alors que la nature de ces mouvements fût une fonction périodique du poids de la particule, et l'on donnerait ainsi une explication plausible de l'existence des familles naturelles.

Si l'on veut aller plus loin et concilier l'unité de la matière avec l'hypothèse que nous discutons, on est conduit à la notion d'un atome primordial, susceptible de s'unir à lui-même un nombre de fois plus ou moins considérable. La soudure se serait faite sous l'influence d'une force attractive infiniment plus puissante que celle qui provoque la formation des combinaisons dédoublables. Les effets de cette attraction du premier degré auraient de plus un caractère tout spécial, puisque, comme l'a fait ressortir M. Berthelot, les chaleurs spécifiques moléculaires sont généralement égales à la somme des chaleurs spécifiques des atomes constitutifs, tandis que pour les atomes des éléments elles sont toutes égales, quel que soit le poids de l'atome, et par suite indépendantes du nombre des atomes primordiaux dont il est composé.

A l'idée de petites masses isolées dans l'espace on a opposé une hypothèse plus large et plus en harmonie avec les tendances philosophiques actuelles. Une matière continue, homogène et parfaitement élastique remplirait l'Univers. Les impressions et les sensations qui font naître en nous l'idée de corps matériels seraient la conséquence des mouvements dont ce milieu est animé en certains points. De l'espèce du mouvement et de sa nature propre dériverait la diversité des propriétés.

Telle est l'idée dans sa plus grande généralité.

Elle conduit à ne raisonner que sur des choses réelles, non hypothétiques : Le mouvement nous le trouvons partout; la chaleur est un mouvement, la lumière est un mouvement. Personne ne cherche à le contester. L'élasticité parfaite de ce qui forme l'Univers est une conséquence directe du principe de la conservation de la force vive.

La conception dynamique de la matière rencontre cependant une objection très-sérieuse dans le fait de la stabilité jusqu'ici inébranlable des éléments. Si ceux-ci ne représentent que des mouvements variés d'une même substance, si les combinaisons chimiques résultent d'une transformation simultanée de deux ou plusieurs mouvements élémentaires et de leur composition en un seul, on s'explique difficilement la nécessité du retour rigoureux au point de départ, au moment de la décomposition.

Pour répondre à cette objection et pour tourner cette difficulté, M. William Thomson a recherché si parmi les divers genres de mouvements dont peuvent être animées des portions limitées d'un fluide élastique, il en existe qui ne soient pas susceptibles de modifications. L'illustre savant anglais a trouvé ce caractère d'immuabilité dans les anneaux tourbillons ou *vortex* dont les propriétés avaient été étudiées par Helmholtz.

Les couronnes formées par l'inflammation spontanée d'une bulle d'hydrogène phosphoré, au moment où, sortant de la cuve pneumatique, elle vient crever à la surface de l'eau, nous en donnent une idée assez nette. L'analyse mathématique démontre que de semblables tourbillons, une fois engendrés par une cause quelconque dans un milieu parfaitement élastique et où le frottement est nul, ne sont plus susceptibles de disparaître ou de se modifier. Ils restent toujours formés des mêmes particules et en nombre invariable; la connexion des parties constituantes n'est rompue ni par la marche en avant ni par aucun changement de forme.

Ce n'est là, jusqu'à présent, qu'une hypothèse séduisante et qui rappelle sous une forme plus précise les tourbillons de Descartes. Pour être acceptée, en supposant qu'elle soit exacte, elle aura à s'affirmer, en fournissant la preuve que les réactions chimiques se déduisent naturellement et *sans nouvelles hypothèses* de l'action mutuelle de deux ou plusieurs tourbillons élémentaires.

M. le baron Dellingshausen a fait une tentative du même ordre pour rattacher les propriétés physiques et chimiques de ce que nous appelons matière à l'état dynamique d'un fluide élastique unique et continu.

C'est le mouvement vibratoire que l'auteur prend comme base de sa théorie. Chaque point d'une onde qui se propage pouvant être envisagé comme un centre de vibration, il en résulte des ondes élémentaires se rencontrant dans toutes les directions et donnant naissance par leur action mutuelle à des surfaces nodales fermées et au repos. Celles-ci em-

prisonnent pour ainsi dire le mouvement vibratoire, qui se trouve ramené à une multitude d'ondes stationnaires. Pour M. Dellinsghausen ces ondes stationnaires représentent les atomes des corps (atomes de vibration). Leur forme et leurs dimensions dépendent de la nature du mouvement vibratoire qui les a produits, c'est-à-dire de l'intensité, de l'amplitude et de la durée. Lors de la combinaison chimique, les mouvements propres à deux ou plusieurs atomes de vibration distincts se modifient et constituent un nouvel atome complexe.

Bien que l'idée elle-même et le développement que lui a donné l'auteur, tant dans le domaine de la physique que dans celui de la chimie, soulèvent plus d'une objection sérieuse et laissent encore beaucoup à désirer, il n'en est pas moins vrai que des essais de ce genre offrent un très-grand intérêt, ne fût-ce qu'en prouvant que l'hypothèse atomique n'est pas seule en mesure de rendre compte des propriétés générales de la matière.

Quoi qu'il advienne de toutes ces tentatives hardies, il paraît établi aujourd'hui que l'avenir de la chimie est du côté de la *théorie dynamique*. C'est par là que l'on pénètrera plus avant dans la connaissance de la constitution de la matière et des propriétés des corps. Bientôt le calcul mathématique sera tout aussi utile au chimiste que la balance.

Avant de terminer, disons quelques mots de l'ordre adopté dans cet ouvrage et de l'esprit dans lequel il a été conçu. Son nom en indique la tendance et montre que nous comptons donner une place très-large aux aperçus généraux, sans toutefois rejeter l'étude particulière des phénomènes et des corps dont l'importance théorique et pratique est incontestable.

Plus que toute autre science la chimie possède une multitude de faits n'ayant isolément qu'une valeur restreinte, mais qui groupés, classés et comparés conduisent à des déductions et à des lois très-dignes d'attention. Nous n'envisagerons ces données que comme les matériaux de l'édifice dont nous voulons étudier la forme et les dispositions, sans nous arrêter à la description de chaque pierre ayant servi à le construire.

En d'autres termes, nous n'entendons présenter au public ni un traité complet résumant *tous* les résultats de l'expérience et donnant une place, quelque petite qu'elle soit, à chacun des nombreux composés

connus, ni une chimie élémentaire répondant uniquement aux exigences d'un programme d'examen.

Ces deux genres d'ouvrages ont chacun leur utilité réelle et distincte; ils satisfont à un besoin particulier et facile à définir.

Il nous a semblé qu'entre ces extrêmes il y avait une lacune à combler et un service à rendre. En nous adressant non à des débutants, mais à ceux dont l'éducation élémentaire est faite, nous avons cherché à grouper et à généraliser les réactions et les propriétés de divers ordres, de manière à ne rien négliger d'essentiel et à tenir compte de tout ce qui peut ressortir de sérieux de l'ensemble des connaissances acquises. Donner au lecteur une *idée complète* de la vaste science chimique, sans le noyer dans trop de détails, tel est le but que nous nous sommes proposé.

Nous nous attacherons donc surtout à faire ressortir les lois générales et partielles, les analogies qui relient entre eux les corps, tant au point de vue des conditions de formation qu'à celui de leurs caractères physico-chimiques. Chaque division et subdivision sera précédée d'un aperçu des propriétés communes aux corps qu'elles comprennent.

Les éléments, les combinaisons des métalloïdes entre eux, un grand nombre de composés métalliques ou organiques, qui forment pour ainsi dire la base de la chimie ou ont acquis une importance sérieuse comme moyens d'action, comme têtes de séries, ou encore par des applications techniques utiles, seront décrits et étudiés avec tous les développements que comporte leur personnalité accusée.

Ai-je réussi à remplir, comme je le désirais, le programme tracé? Je ne saurais ni le penser ni l'espérer; mais je puis affirmer que j'y ai consacré tous mes efforts et de longues heures de veille et de réflexion, dans l'espoir de rendre quelques services à ceux qui désirent apprendre et approfondir.

Paris, 7 juin 1879.

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE GÉNÉRALE

## LIVRE PREMIER

### PHÉNOMÈNES GÉNÉRAUX

### CHAPITRE PREMIER

#### OBJET ET BUT DE LA CHIMIE — DÉFINITION DES PHÉNOMÈNES GÉNÉRAUX DONT ELLE S'OCCUPE

Il est difficile, au début d'un ouvrage, de résumer en quelques mots le but de la science dont on doit s'occuper. Une pareille synthèse trouverait mieux sa place au dernier chapitre qu'au premier. Aussi n'est-ce pas une définition que je chercherai à donner ici, mais une idée aussi nette et aussi complète que possible des sujets dont j'aurai à entretenir le lecteur.

Les corps matériels dont l'existence se révèle à notre entendement par le secours des sens, ne paraissent avoir qu'une seule qualité immuable : leur *masse* [1]. Les autres propriétés, couleur, odeur, dureté, pesanteur spécifique, état fluide ou état solide, etc., peuvent varier suivant les conditions momentanées dans lesquelles le corps se trouve placé.

Il suffit de faire croître ou décroître la température d'un fragment d'argent, d'or ou de tout autre métal pour en augmenter ou en diminuer le volume ; la masse ne changeant pas, il en résulte que la densité, ou la

1. On appelle *masse* le rapport de la force ou du poids à l'accélération.

masse sous l'unité de volume, est altérée ; et comme conséquence, nous voyons apparaître des modifications dans la dureté, la ténacité, la ductilité, la malléabilité, la conductibilité pour la chaleur et l'électricité.

Un bâton de résine frotté légèrement avec une peau de chat ou un drap de laine n'est plus dans le même état qu'avant le frottement; il attire les corps légers, sur lesquels il n'exerçait aucune influence.

Une tige de fer doux placée dans la direction de l'axe magnétique terrestre s'aimante et attire la limaille de fer à ses deux extrémités.

De semblables modifications n'altèrent souvent qu'une partie des propriétés du corps qui les subit et n'exercent qu'une influence restreinte.

La résine électrisée est tout aussi cassante, tout aussi fusible que la résine non électrisée ; le fer doux aimanté reste aussi ductile, aussi malléable et aussi dense.

### Changements d'état physique.

Dans d'autres cas, l'altération est beaucoup plus profonde et plus accentuée. Ainsi, l'introduction de quantités croissantes de chaleur dans un corps solide détermine d'abord une dilatation et une élévation de température sensible au toucher et au thermomètre; puis, pour un grand nombre de substances, il arrive un moment où l'addition de nouvelles doses de chaleur cesse brusquement de se traduire par les effets précédents, dilatation et élévation de température, et provoque un autre genre de modifications. Le corps passe de l'état solide initial à l'état liquide.

Du soufre auquel on fournit progressivement de la chaleur, par le rayonnement d'un foyer voisin, s'échauffe jusqu'à 114° centigrades et se dilate suivant une loi déterminée. A partir de ce moment, la chaleur nouvelle qu'il reçoit n'apparaît plus sous forme sensible au thermomètre, mais elle effectue la transformation du soufre solide en soufre liquide ou fondu. Lorsque la fusion est complète, le thermomètre plongé dans la masse recommence à s'élever et à révéler la chaleur empruntée au foyer. A 444° on observe un nouveau point d'arrêt ; en même temps le soufre liquide passe à l'état de soufre gazeux.

Si, au lieu d'un solide, nous prenons comme point de départ un gaz ou une vapeur, et si, au lieu d'échauffer le corps, nous le refroidissons en lui soustrayant de la chaleur, nous pourrons observer des phénomènes analogues, mais dans un ordre inverse. Le gaz ou la vapeur se refroidit et se contracte ; à une certaine température, variable avec l'espèce, le corps cesse de se refroidir, bien que l'on continue à lui prendre de la chaleur, mais en même temps il se liquéfie. En se liquéfiant, le gaz restitue donc à l'état sensible la chaleur qui avait servi à le former, et

c'est elle qui compense les pertes et maintient constante la température pendant tout le temps de la liquéfaction. Lorsque la condensation est totale, le liquide se refroidit à son tour et se contracte, puis il finit par atteindre une température qui reste quelque temps invariable, le liquide se transformant en solide.

Il résulte de ces observations que tout corps gazeux qui se liquéfie et que tout corps liquide qui se solidifie, représentent des sources de chaleur sensible. Inversement, un corps solide qui fond et un corps liquide qui bout, sont des causes de disparition de chaleur.

Ces phénomènes de fusion et de vaporisation, de condensation et de solidification, phénomènes que l'on a désignés sous le nom de *changements d'état physique*, sont si intimement liés à la disparition ou à l'apparition de doses constantes de chaleur, que tout le monde s'accorde depuis longtemps à les considérer comme des effets de la chaleur sur les corps matériels.

Les *changements d'état physique* sont caractérisés par ce fait, qu'ils se produisent spontanément et sans effort dès que, par addition ou par soustraction de chaleur, on tend à dépasser certaines limites de température, certains degrés fixes pour un même corps et variables d'une substance à l'autre. On appelle ces limites constantes *points de fusion, d'ébullition;* leur valeur exprimée en degrés du thermomètre constitue une propriété caractéristique de chaque corps.

### Changements allotropiques d'état.

L'intervention de la chaleur détermine encore d'autres changements, profonds et intéressants. Ils se distinguent des précédents parce qu'ils sont moins généralement réalisables, parce qu'on ne les observe qu'exceptionnellement, avec certaines substances déterminées, enfin et surtout parce qu'une fois produits, dans des conditions spéciales, le retour à l'état primitif ne s'effectue plus fatalement, par le seul fait d'une augmentation ou d'un abaissement de température, au-dessus ou au-dessous de la limite où le changement s'est effectué.

Un exemple nous permettra de mieux faire saisir ce que nous venons de dire. Le phosphore, extrait de l'urine par Brandt et Kunckel, préparé depuis industriellement au moyen de la cendre d'os, est un corps jaune, mou, fusible à 45°, soluble dans le sulfure de carbone, qui l'abandonne, en s'évaporant, sous forme de cristaux appartenant au système régulier ou cubique. Ce corps est de plus fort vénéneux et très-inflammable. Lorsqu'on le chauffe entre 200° et 250°, à l'abri de l'air, il se convertit peu à peu et en grande partie en une substance rouge, solide, infusible au-dessous de 250°, insoluble dans le sulfure de carbone, non facilement

inflammable et inoffensive. L'altération des propriétés de tout genre est si complète, que, si l'on ne tenait compte de l'origine, on croirait avoir entre les mains deux corps distincts et sans lien réel. En laissant refroidir le phosphore rouge ainsi formé, à la température ordinaire, bien au-dessous des limites entre lesquelles il s'est produit, nous ne le voyons plus repasser à l'état initial. La modification, le changement d'état, offre donc dans ce cas un caractère spécial de stabilité qui manque aux changements d'état physique. Cette différence entre les deux phénomènes n'est cependant pas aussi absolue qu'on pourrait le croire. Ainsi, il arrive souvent qu'un liquide se laisse refroidir au-dessous de son point normal de solidification sans prendre l'état solide; l'eau, le soufre fondu, le phosphore fondu, nous offrent des exemples de cette anomalie, connue sous le nom de *surfusion*.

Les conditions qui font naître les changements de propriétés ou d'état du genre de ceux que nous avons constatés pour le phosphore, changements que Berzelius appelle *modifications allotropiques*, sont moins régulières et moins générales que celles qui président aux changements d'état physique. Elles varient avec la nature du corps susceptible de se modifier. Les agents provocateurs sont la chaleur, la lumière, l'effluve ou l'étincelle électrique, la présence de certains corps étrangers.

En d'autres termes, les conditions déterminantes d'une modification allotropique, ainsi que celles du retour à l'état initial, sont plus capricieuses et ont des lois moins bien connues que celles des changements d'état physique. Mais, malgré ces divergences plus apparentes que profondes, les deux ordres de phénomènes peuvent être rapprochés et rattachés scientifiquement de la manière la plus intime. En effet : 1° dans l'un et l'autre cas, le poids de la substance qui se modifie ne varie pas; 2° dans l'un et l'autre cas, la transformation est accompagnée d'une production ou d'une destruction de chaleur mesurable et constante pour l'unité de poids de chaque substance. Dans les modifications allotropiques, la production et la destruction de chaleur ne sont pas toujours aussi faciles à constater et à mesurer que lors des changements d'état physique. La difficulté dérive des conditions complexes dans lesquelles l'allotropie se développe; mais il est néanmoins toujours possible de démontrer ce dégagement ou cette absorption de chaleur par voie indirecte, lorsque la méthode directe fait défaut.

Citons deux exemples à l'appui de ce que nous venons de dire.

Le soufre fondu et chauffé vers 400°, puis versé sous forme de fils minces dans l'eau froide, ne régénère pas le soufre dur et cassant, forme ordinaire de ce corps. On obtient par cette trempe une substance molle, transparente, élastique et jaune-rougeâtre. Si l'on enveloppe la boule d'un thermomètre avec ce soufre mou, en la plaçant dans une étui

où la température atteint 95°, on voit, au bout de peu de temps, la colonne du thermomètre s'élever et atteindre près de 114°, point de fusion du soufre. L'expérience marchant bien, on trouvera même une partie du corps à l'état de fusion. Ceci démontre que le soufre mou, qui dans ces conditions, c'est-à-dire à 95°, passe brusquement à l'état de soufre jaune ordinaire, a abandonné, par le fait de son changement d'état allotropique, assez de chaleur pour élever la température de 95°, qui est celle de l'étuve, à 114°, et même pour liquéfier une partie de la substance. En effet, ce dernier phénomène ne peut s'effectuer que grâce à la destruction d'une partie de la chaleur dégagée pendant la transformation allotropique.

L'exemple suivant nous fournit une preuve indirecte, mais qui n'en est pas moins concluante, car elle s'appuie sur l'un des principes les plus certains des sciences physiques. Ce principe, le voici : Un corps passant d'un état initial à un état final, la chaleur dégagée ou absorbée est la même, que cette transformation ait lieu en une fois ou par transitions successives, avec production de termes de passage intermédiaires. Dans ce dernier cas, c'est la somme algébrique des quantités de chaleur dégagées ou absorbées, lors des changements intermédiaires et successifs, qui est égale à la chaleur dégagée ou absorbée, le changement s'opérant sans arrêt ou terme de passage[1].

Prenons 1 gramme de phosphore ordinaire et brûlons-le dans l'air ou l'oxygène ; il se convertit en un corps blanc, ressemblant à de la neige, très-soluble dans l'eau et donnant une solution de saveur aigre ; en même temps il se développe une grande quantité de chaleur, que nous pouvons mesurer et exprimer en calories ou unités de chaleur.

Répétons la même expérience avec 1 gramme de phosphore rouge ; nous obtiendrons le même corps blanc, soluble, et sa production sera également accompagnée d'un dégagement de chaleur. La mesure calorimétrique donne dans ce cas un nombre notablement moins élevé que dans le premier.

Nous pouvons en conclure avec certitude : 1° que le passage du phosphore ordinaire à l'état de phosphore rouge est accompagné d'un dégagement de chaleur ; 2° que la chaleur dégagée lors de la transformation allotropique de 1 gramme de phosphore est égale à la différence des deux nombres trouvés plus haut.

Cette conclusion reçoit du reste une confirmation directe. Si l'on chauffe rapidement à 280° du phosphore ordinaire, on le voit se convertir en très-peu d'instants en phosphore rouge et la température s'élève brusquement à 370°.

1. La chaleur dégagée est prise avec le signe +; la chaleur absorbée est affectée du signe —.

### Combinaisons et décompositions chimiques.

En dehors des changements d'état physique et des modifications allotropiques, l'expérience nous révèle un troisième genre d'altérations brusques et profondes dans les propriétés des corps matériels. Voyons d'abord ce qui distingue ce nouvel ordre de phénomènes des précédents ; nous dirons ensuite ce qui l'en rapproche.

Un corps solide qui fond, un corps liquide qui bout, changent d'état, mais ne donnent qu'*une seule substance*, liquide ou gazeuse, douée de propriétés nouvelles. De même un corps qui subit une transformation allotropique ne fournit qu'*une seule substance*, distincte par certains caractères de la matière génératrice.

Mais on observe aussi souvent que deux ou plusieurs corps mis en présence se modifient mutuellement, en agissant les uns sur les autres, de telle façon qu'il en résulte un corps unique, nouveau, dont les caractères sont distincts de ceux des principes initiaux. Ou bien encore, un corps unique placé dans des conditions déterminées se modifie ; mais, au lieu d'engendrer un seul corps à propriétés distinctes, il en produit deux ou plusieurs.

Ainsi la multiplicité des principes initiaux ou finals donne aux phénomènes nouveaux que nous envisageons un cachet spécial. Mais, cette différence essentielle étant mise de côté, les autres caractères généraux sont ceux signalés à propos des changements d'état physique et des transformations allotropiques. Le poids du nouveau produit est égal à la somme des poids des corps générateurs qui se modifient mutuellement ; ou bien, la somme des poids des corps dérivés est égale au poids de la substance primitive. La transformation ou le changement d'état s'effectue dans des circonstances et des conditions variables avec la nature des substances envisagées ; elle est stable entre certaines limites, comme les transformations allotropiques.

La transformation est accompagnée, dans la presque totalité des cas, d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur déterminable et constante pour les phénomènes de même espèce.

Les changements d'état précédents ont reçu les noms de *combinaisons* et de *décompositions* chimiques.

Il y a combinaison chimique toutes les fois que deux ou plusieurs corps différents mis en présence se modifient mutuellement en se fondant pour ainsi dire les uns dans les autres, pour donner un nouveau et unique corps, dont le poids est égal à la somme des poids des substances initiales qui disparaissent. Celles-ci sont les éléments ou les parties constitutives du nouveau corps ou composé.

Il y a décomposition chimique toutes les fois qu'une substance unique en produit deux ou plusieurs nouvelles, la somme des poids des éléments constitutifs étant égale au poids du corps initial disparu ou du composé détruit. Les combinaisons chimiques sont donc, comme l'a si bien dit M. H. Deville, des changements d'état. Ceux-ci sont relativement stables, d'une nature spéciale, nécessitant l'intervention d'au moins deux substances distinctes.

Par leur multiplicité et leur importance, les phénomènes de cet ordre priment de beaucoup les changements d'état allotropiques ou physiques. L'un des buts principaux de la chimie est de préciser la nature intime et vraie de ces manifestations et d'établir les lois qui président à leur apparition.

Il est aisé de voir, d'après ce qui précède, que la transformation allotropique forme le lien qui relie les combinaisons et les décompositions chimiques aux changements d'état physique.

Quelques exemples suffiront pour fixer les idées et pour bien faire comprendre ce que l'on entend par combinaisons et décompositions chimiques.

Prenons du soufre en poudre et de la limaille de cuivre et triturons ensemble les deux substances de manière à les amalgamer le plus possible. Si le soufre et la limaille de cuivre sont en particules assez divisées, nous formerons une poudre jaune-orangé d'apparence homogène. Mais cette apparence ne résistera pas à un examen un peu attentif. Par un grossissement suffisant nous pourrons apercevoir les fragments du soufre placés à côté de ceux de cuivre. La masse, traitée par le sulfure de carbone, cédera son soufre au dissolvant, tandis que le cuivre restera seul avec tous ses caractères.

Nous n'avons, en effet, préparé ainsi qu'un simple mélange, dans lequel les éléments constituants n'ont subi aucune altération de propriétés, aucun changement d'état quelconque. Si nous chauffons la masse à une température suffisante, nous observerons à un moment donné, et pendant quelques instants, un vif phénomène d'incandescence, c'est-à-dire un dégagement considérable de chaleur et de lumière ; puis, cette chaleur étant propagée dans l'espace par rayonnement, la matière revient à la température ordinaire ; mais nous n'y trouvons plus ni soufre ni cuivre [1]. Le poids est resté le même, mais, au lieu de deux corps jaunes, le vase récipient contient un produit noir et cassant que le sulfure de carbone ne sépare plus en soufre soluble et en cuivre, que le microscope le plus puissant révèle comme formé de parcelles identiques. Ce produit

1. Ceci n'est absolument vrai que si les deux corps ont été mélangés dans des proportions déterminées et invariables ; dans la plupart des cas, l'un des éléments aura seul entièrement disparu pour former un nouveau corps ; l'autre se retrouvera encore, mais en partie seulement, à l'état primitif.

nouveau est le résultat de ce que nous appelons *combinaison chimique* entre le soufre et le cuivre.

Voici un exemple de décomposition chimique. Dans un vase rempli d'eau additionnée d'acide sulfurique pour la rendre conductrice de l'électricité, plongeons les deux électrodes en platine d'une pile de Bunsen suffisamment forte. Aussitôt nous voyons se dégager le long des deux pôles de nombreuses bulles de gaz. Ces gaz, nous pouvons les recueillir dans des éprouvettes. Celui qui correspond au pôle négatif s'enflamme au contact de l'air et d'une bougie allumée, mais il éteint par lui-même un corps en combustion; il est de plus fort léger. Le gaz formé le long de l'électrode positive n'est pas combustible, mais il est éminemment propre à entretenir la combustion, tellement qu'un charbon et une allumette qui ne présentent plus qu'un point rouge et s'éteindraient dans l'air, recommencent à y brûler avec éclat.

Ainsi l'eau, liquide à la température ordinaire, qui n'est ni susceptible de brûler, ni apte à faire brûler les corps combustibles, traversée par un courant électrique, donne deux gaz bien distincts par leurs propriétés. Pendant cette opération, le poids de l'eau a diminué d'une quantité exactement égale à la somme des poids des deux gaz formés. L'eau s'est décomposée.

Enfin réunissons ou recueillons dans une seule et même éprouvette les deux gaz précédents et plongeons dans le mélange une allumette enflammée; aussitôt se produit un vif phénomène d'incandescence, accompagné d'une explosion. Les gaz mélangés disparaissent de nouveau et à leur place nous trouvons de l'eau. Sous l'influence de la chaleur, la combinaison détruite par l'électricité s'est reformée.

La combinaison chimique est à la décomposition ce que la solidification est à la liquéfaction, ou la condensation d'un gaz à la vaporisation d'un liquide; elle s'effectue le plus souvent avec dégagement de chaleur, tandis que le phénomène opposé, la décomposition, est accompagné d'une destruction de chaleur. Cependant on observe quelques exceptions à cette loi, et l'effet thermique de certaines combinaisons est dirigé dans le sens de la décomposition.

### Solution.

La solution d'un corps solide ou gazeux dans un liquide est un phénomène spécial dont nous étudierons plus tard les lois, mais qui semble devoir prendre place entre les changements d'état physique et les combinaisons. Ainsi, quand on met un cristal de sel marin ou de sucre en présence de l'eau, à la température ordinaire, ces corps se liquéfient et se mélangent à l'eau, à laquelle ils communiquent des propriétés spéciales (saveur saline ou sucrée, densité plus grande). Le phénomène a

lieu à un degré de chaleur bien éloigné de celui qui déterminerait la fusion simple. C'est donc bien à l'influence mutuelle du corps solide et de l'eau qu'il est dû; cependant celle-ci ne semble pas avoir été modifiée. La solution, abandonnée dans un vase, laisse échapper son eau sous forme de vapeur, et le corps dissous reprend la forme solide et ses caractères antérieurs. La solution d'un corps solide dans un liquide est généralement accompagnée de phénomènes calorifiques. Dans beaucoup de cas, il y a disparition de chaleur, comme pendant la fusion, et cette disparition se traduit par un abaissement de température, puisqu'il n'y a pas de source de chaleur externe fournissant celle qui devient latente; ou plutôt c'est le liquide lui-même qui constitue la source de chaleur.

On observe cependant quelquefois une élévation de température. Ce résultat s'explique, si l'on admet que le phénomène de dissolution et de liquéfaction est accompagné d'une combinaison du corps avec le liquide. Ce n'est plus le corps initial qui se dissout, mais la combinaison nouvelle. L'effet thermique est la résultante de la chaleur dégagée pendant la combinaison et de celle qui est absorbée pendant la liquéfaction du solide.

Lors de la dissolution des gaz dans un liquide il doit toujours y avoir dégagement de chaleur, qu'il se produise ou non une combinaison, puisqu'un gaz passe à l'état liquide. La solution du gaz ammoniac dans l'eau nous offre un exemple de cet ordre : sa solubilité est assez grande pour que la chaleur de condensation soit fort sensible, tandis que tout tend à prouver qu'il n'y a pas combinaison entre l'eau et l'ammoniaque.

### Éléments.

La possibilité d'effectuer des changements d'état en partant d'un corps donné est toujours limitée, qu'il s'agisse de modifications physiques, allotropiques ou de décompositions chimiques. Un corps solide ne peut modifier son état physique que deux fois : passage de l'état solide à l'état liquide et de l'état liquide à l'état gazeux. Il en est ainsi des modifications allotropiques, qui sont toujours restreintes à un petit nombre de cas. Il en est de même encore si nous envisageons les décompositions chimiques successives.

Un corps A se transforme, en absorbant de la chaleur, en deux ou plusieurs substances distinctes, $a$, $b$, $c$; chacune d'elles à son tour peut se décomposer en nouveaux produits :

$$\begin{array}{ccc} a', & a'', & a''', \\ b', & b'', & b''', \\ c', & c'', & c''', \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{array}$$

Ces décompositions se poursuivent ainsi un certain nombre de fois, mais on atteint toujours plus ou moins vite des termes limites, sur lesquels nos moyens d'action sont impuissants pour provoquer de nouvelles décompositions.

Ainsi avec l'eau cette limite est atteinte dès la première expérience : chacun des deux gaz isolés par le courant électrique est irréductible et résiste à toute tentative de dédoublement subséquent. Les termes ultimes auxquels nous aboutissons fatalement dans cette série de décompositions chimiques successives qui porte le nom d'*analyse*, termes que l'expérience nous révèle comme impropres à subir de nouvelles décompositions, ont reçu les noms d'*éléments* ou de *corps simples*.

Cette inaptitude ne doit pas être prise dans un sens absolu ; elle n'est que relative aux moyens d'action dont nous disposons pour provoquer les décompositions.

Le système de la chimie repose tout entier sur l'existence d'un certain nombre de principes matériels ou de corps *indécomposables* et *non transformables* les uns dans les autres.

Supposons qu'en décomposant deux corps distincts nous obtenions, par exemple, avec l'un du phosphore ordinaire et du soufre, avec l'autre du phosphore rouge et du soufre. Les deux phosphores résistant à toute décomposition ultérieure et présentant des caractères tranchés, on serait amené, sans la dernière restriction, à admettre l'existence de deux éléments ; mais la possibilité de convertir l'un des phosphores dans l'autre réduit ces deux espèces à une seule.

L'examen analytique le plus minutieux de tous les produits matériels accessibles à nos investigations conduit à un nombre relativement restreint d'éléments ou corps simples.

Pour le moment il est de 64, mais il tend à augmenter dans une certaine mesure, par suite des découvertes nouvelles auxquelles nous assistons de temps en temps, grâce au perfectionnement incessant des méthodes et des moyens de recherche. Chacun de ces éléments constitue une individualité permanente, indestructible et indépendante.

Il nous est loisible, en combinant deux corps simples, de modifier leurs propriétés caractéristiques ; mais le composé renferme les éléments non-seulement en poids, mais encore en puissance. Nous ne pouvons le décomposer qu'en faisant réapparaître les deux corps simples primitifs, et jamais d'autres ; sinon le problème de la transmutation serait résolu en principe. Un élément qui entre dans une combinaison lui imprime un caractère spécial, qui manquera à la combinaison d'un second élément avec un même troisième. L'étain, en s'unissant au

soufre, fournit un corps jaune d'or, cristallisé en feuillets onctueux, doués de l'éclat de l'or : c'est l'or mussif; le plomb donne au contraire un corps gris-noirâtre, dur et cassant, cristallisé en cubes volumineux, la galène. Avec l'or mussif nous pouvons obtenir du soufre et de l'étain; la galène, en se décomposant, ne donne jamais que du soufre et du plomb.

# CHAPITRE II

## NOMENCLATURE ET SYMBOLES

---

### Éléments.

Chaque corps simple porte un nom spécial et a reçu un symbole abrégé et caractéristique, dont l'usage, comme nous le verrons, est fort commode. Ce symbole n'est le plus souvent que la première lettre du nom, français ou latin, ou la première lettre accompagnée d'une autre dans les cas où la confusion serait possible entre deux éléments.

Aucune règle précise n'a présidé à la nomenclature des corps simples. Beaucoup d'entre eux étaient connus comme espèces avant qu'on fût en droit de les ranger dans la classe des corps indécomposables. Ils possédaient un nom consacré par l'usage. Ce nom a été le plus souvent respecté ; ainsi pour le soufre, le fer, le cuivre, le plomb, l'argent, l'or, le mercure, etc.

Un grand nombre des éléments plus récemment découverts doivent leur désignation à l'une de leurs propriétés les plus saillantes. Ainsi, brome (βρῶμος, odeur fétide) rappelle l'odeur forte du corps qu'il désigne ; rubidium (*rubidus*, rouge-brun), césium (*cæsius*, bleu), thallium (θαλλός, jeune branche), sont des noms dérivant de la couleur des raies caractéristiques développées par ces métaux dans le spectre des flammes qui les renferment en vapeur.

Oxygène (générateur d'acides), azote (ἀ privatif et ζάω vivre), chrome (χρῶμα, couleur), fluor (*fluor*, écoulement, de *fluere*, couler), chlore (χλωρός, jaune verdâtre), iode (ἰώδης, violet), phosphore (φῶς, lumière, φορός, qui porte), sont des mots qui rappellent également quelques caractères essentiels.

Souvent aussi les noms ont été choisis d'une façon tout à fait arbitraire ; ainsi sélénium (σελήνη, lune), tellure (*tellus*, *telluris*, la terre), gallium (*Gallia*, la Gaule).

D'autres fois, enfin, ils rappellent le terme minéralogique du minerai

d'où l'on extrait les éléments : ainsi, thorium vient de la *thorine;* cérium, de la *cérite;* yttrium, de l'*yttria*, et ainsi de suite.

Voici la liste par ordre alphabétique des éléments ou corps simples connus jusqu'à présent[1], moins le *terbium* et le *décipium*.

| Nom. | Symbole. | Nom. | Symbole. |
|---|---|---|---|
| Aluminium | Al. | Manganèse | Mn. |
| Antimoine ou Stibium | Sb. | Mercure ou Hydrargyrum | Hg. |
| Argent | Ag. | Molybdène | Mo. |
| Arsenic | As. | Nickel | Ni. |
| Azote ou Nitrogène | Az ou N. | *Niobium | Nb. |
| Baryum | Ba. | Or ou Aurum | Au. |
| Bismuth | Bi. | Osmium | Os. |
| Bore | Bo. | Oxygène | O. |
| Brome | Br. | *Palladium | Pd. |
| Cadmium | Cd. | Phosphore | Ph. |
| Calcium | Ca. | Platine | Pt. |
| Carbone | C. | Plomb | Pb. |
| *Cérium | Ce. | Potassium ou Kalium | K. |
| *Césium | Cs. | *Rhodium | Rh. |
| Chlore | Cl. | *Rubidium | Rb. |
| Chrome | Cr. | *Ruthénium | Ru. |
| Cobalt | Co. | *Sélénium | Se. |
| Cuivre | Cu. | Silicium | Si. |
| *Didyme | Di | Sodium ou Natrium | Na. |
| *Erbium | Er. | Soufre | S. |
| Étain ou Stannum | Sn. | Strontium | Sr. |
| Fer | Fe. | *Tantale | Ta. |
| Fluor | Fl. | *Tellure | Te. |
| *Gallium | Ga. | *Thallium | Tl. |
| *Glucinium ou Beryllium | Gl. | *Thorium | Th. |
| Hydrogène | H. | Titane | Ti |
| *Indium | In. | Tungstène ou Wolfram | W. |
| Iode | I. | Uranium | U. |
| Iridium | Ir. | Vanadium | V. |
| *Lanthane | La. | *Yttrium | Yt. |
| Lithium | Li. | Zinc | Zn. |
| Magnésium | Mg. | *Zirconium | Zr. |

## Combinaisons.

### Historique.

L'arbitraire qui a prévalu dans la nomenclature des éléments n'offre pas d'inconvénient sérieux, vu leur petit nombre, et surtout parce que chaque élément représente une individualité indépendante. Il n'en est pas de même pour les nombreux composés que peuvent former les éléments en s'unissant entre eux. Une semblable liberté ne saurait subsister sans confusion grave. A une époque où le nombre des composés était loin d'être aussi considérable qu'aujourd'hui et dès que la science commença à reposer sur des bases solides, grâce aux doctrines et aux

1. Les corps simples les moins importants sont marqués d'un astérisque.

travaux de Lavoisier, on sentit l'impérieux besoin de modifier le langage arbitraire adopté jusqu'alors. Guyton de Morveau proposa le premier, dès 1782, de perfectionner le système des dénominations chimiques et donna, dans un mémoire paru à Dijon, des règles pour y parvenir et le tableau d'une nomenclature. Ce projet fut discuté et modifié par une commission composée des plus illustres chimistes français de l'époque, Lavoisier, Fourcroy, Berthollet et Guyton de Morveau. Après huit mois de conférences presque journalières, Lavoisier communiqua à l'Académie des sciences, dans sa séance du 18 août 1787, les principes de la réforme et du perfectionnement de la nomenclature chimique; il les développa dans un second mémoire, lu le 2 mai suivant.

La nomenclature de Lavoisier et de Guyton de Morveau fut adoptée par tous les chimistes qui avaient abandonné l'école phlogistique. C'est une œuvre magistrale, qui marque dans l'histoire de la science comme un monument. Jusqu'à présent on n'a pas osé y toucher officiellement, et cependant on ne saurait dire qu'elle suffise encore à tous les besoins: ce serait nier le progrès et admettre implicitement que depuis Lavoisier les chimistes n'ont fait que confirmer les idées qui ont présidé à la nomenclature de 1787.

L'idée dominante de l'illustre chimiste et de ses collaborateurs fut de poser des règles permettant de nommer un corps composé d'après ses éléments constitutifs et d'après sa fonction chimique.

A cette époque, on reconnaissait aux corps quatre fonctions principales. Un corps pouvait être : 1° élément; 2° composé et acide; 3° composé et basique ou neutre; 4° composé et sel.

Les acides et les bases résultent de l'union des éléments avec l'un d'eux, l'oxygène.

Les sels se forment par l'union d'un acide et d'une base.

Tout corps acide jouit au moins de l'une des trois propriétés suivantes : il possède une saveur aigre ou acide analogue à celle du vinaigre ou de l'huile de vitriol étendue; il amène au rouge la teinture de tournesol bleue; il s'unit aux bases pour former un composé salin.

Tout corps basique se caractérise par les trois propriétés suivantes : il a une saveur alcaline rappelant celle de la lessive de cendres; il ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide et au vert la teinture de violette; il s'unit aux acides pour former un composé salin.

Dans chaque groupe les caractères organoleptiques peuvent manquer en raison de l'insolubilité du composé, de sorte que dans un grand nombre de cas l'acide ne peut se définir que par la propriété de s'unir aux bases, et la base se caractérise par celle de s'unir aux acides.

Pour éviter un cercle vicieux ou une pétition de principe, nous

n'avons qu'à choisir dans le groupe des acides un terme nettement défini par les trois propriétés fondamentales; de même dans le groupe des bases : par exemple, l'huile de vitriol d'une part et la potasse caustique de l'autre. On appellera *acide* tout corps susceptible de s'unir à la potasse et *base* toute substance capable de former combinaison avec l'huile de vitriol.

Le nom d'un composé devant rappeler sa fonction et les éléments dont il est constitué, on arrive à ce résultat en faisant suivre le mot qui rappelle la fonction d'un nom composé formé par la réunion des éléments constitutifs. Ainsi, *acide sulfocarbonique* indique la fonction acide et nomme les deux éléments constituants, soufre et carbone.

### Acides.

Pour Lavoisier, la fonction acide dépendant essentiellement de la présence de l'oxygène, il devenait inutile de rappeler l'oxygène toutes les fois que l'on exprimait qu'un corps est un acide. La règle adoptée dans ce cas est fort simple : on fait suivre le mot *acide* du nom de l'élément combiné à l'oxygène, nom que l'on termine en *ique*. Exemples : *acide sulfurique* indique un corps acide formé de soufre et d'oxygène; *acide phosphorique* signifie un corps acide contenant du phosphore et de l'oxygène; *acides manganique, chromique, tungstique, molybdique, stannique,* indiquent des corps acides résultant de l'union de l'oxygène avec le manganèse, le chrome, le tungstène, le molybdène, l'étain.

Il peut arriver que le même élément forme avec l'oxygène deux composés distincts, mais acides tous deux, la proportion d'oxygène combinée au même poids de cet élément étant plus grande dans l'un des composés que dans l'autre. Dans ce cas, on affecte le corps le plus riche en oxygène de la terminaison *ique* déjà indiquée, et le corps le moins riche en oxygène de la terminaison *eux*.

C'est ainsi que l'on dit : *acides sulfurique, sulfureux; acides phosphorique, phosphoreux; acides azotique, azoteux; acides arsénique, arsénieux; acides tellurique, tellureux; acides sélénique, sélénieux.*

Pour plusieurs corps simples l'emploi des deux terminaisons *ique* et *eux* est un expédient insuffisant, lorsque le nombre des composés acides qu'ils forment avec l'oxygène dépasse deux. L'emploi des préfixes *hyper* (plus) et *hypo* (moins) permet de combler cette lacune dans la presque totalité des cas. On convient de considérer un acide terminé en *ique* comme plus oxygéné qu'un acide du même élément terminé en *eux*, et comme, grâce aux deux préfixes, on peut distinguer trois corps affectés de la même terminaison, on voit facilement qu'il est pos-

sible de nommer six acides distincts formés par l'union d'un même corps simple avec l'oxygène. Exemples :

ACIDES DU CHLORE RANGÉS D'APRÈS LEUR TENEUR CROISSANTE EN OXYGÈNE.

Acide hypochloreux.
— chloreux.
— hyperchloreux (non connu).
— hypochlorique.
— chlorique.
— hyperchlorique.

ACIDES DE L'AZOTE RANGÉS D'APRÈS LEUR TENEUR CROISSANTE EN OXYGÈNE.

Acide azoteux.
— hypoazotique.
— azotique.

ACIDES DU SOUFRE RANGÉS D'APRÈS LEUR TENEUR CROISSANTE EN OXYGÈNE.

Acide hyposulfureux (ancien acide hydrosulfureux).
— sulfureux.
— sulfurique.
— hypersulfurique.

Cependant il peut arriver encore que certains acides échappent à une dénomination méthodique fondée sur ces principes. Ainsi, on a été obligé de partager les acides du soufre en deux séries parallèles, dont nous venons de nommer la première. La seconde a reçu le nom de série *thionique* (de θεῖον, soufre). Nous avons dans cette série les acides suivants :

Acide dithioneux (ancien hyposulfureux).
— dithionique (ancien hyposulfurique).
— dithionique monosulfuré.
— dithionique bisulfuré.
— dithionique trisulfuré.

Nous verrons, à propos des acides du soufre, les raisons particulières qui ont présidé à cette nomenclature spéciale.

Des travaux ultérieurs ayant appris que l'oxygène n'est pas indispensable à la formation des acides, que l'hydrogène uni au soufre, au tellure, au sélénium, au chlore, au brome, à l'iode, au fluor, etc., engendre des corps jouissant de toutes les propriétés d'un acide bien

caractérisé, on conserva aux acides oxygénés leurs noms fondés sur la nomenclature de Lavoisier. Pour les autres, on fit suivre le mot fonctionnel *acide* d'un nom composé des deux éléments constitutifs, en terminant le dernier en *ique*. Ainsi l'on dit :

Acide sulfhydrique,
— sélénhydrique,
— tellurhydrique,
— chlorhydrique,
— bromhydrique,
— iodhydrique,
— fluorhydrique,
— cyanhydrique,

pour les combinaisons acides de l'hydrogène avec le soufre, le sélénium, le tellure, le chlore, le brome, l'iode, le fluor, le cyanogène, etc.

De même, pour désigner des composés acides du soufre avec le carbone, l'arsenic, l'étain, l'antimoine, le molybdène, on dit :

Acide sulfocarbonique,
— sulfarsénique ou sulfarsénieux,
— sulfostannique,
— sulfantimonique ou sulfantimonieux,
— sulfomolybdique.

### Composés binaires non acides.

Les composés binaires ou à deux éléments, non doués de propriétés acides, sont ou basiques ou neutres. La nomenclature adoptée d'après Lavoisier n'indique pas si le corps est neutre ou basique : le mot qui exprime la fonction chimique n'intervient pas ; par conséquent on se contente de former un nom composé des deux éléments constituants.

Les combinaisons oxygénées sont appelées *oxydes*.

C'est ainsi que l'on dit : *oxyde de cuivre*, *oxyde de plomb*, *oxyde de phosphore*, *oxyde de carbone*, *oxyde de fer*, etc.

Quand un même élément forme plusieurs oxydes non acides, on les distingue les uns des autres par des procédés analogues à ceux employés dans la nomenclature des acides multiples. Plusieurs usages ont prévalu tour à tour, et les chimistes ne s'accordent pas toujours sur la méthode suivie. Tantôt on fait servir les terminaisons *ique* et *eux* dans le même sens que pour les acides. Exemples :

Oxyde cuivrique,
— *cuivreux*,

Oxyde mercurique.
— mercureux.
— stannique.
— stanneux.
— ferrique.
— ferreux.

D'autres fois on dit *sous-oxyde* ou *oxydule*, *protoxyde*, *sesquioxyde*, *bioxyde*, *peroxyde*. *Oxydule* ou *sous oxyde de cuivre* représentent le même corps que *oxyde cuivreux*. *Oxydule* ou *sous-oxyde de mercure* équivalent à *oxyde mercureux*. *Protoxyde de fer* s'applique au même composé qu'*oxyde ferreux*. Généralement *oxydule* ou *sous-oxyde* sont des noms qui s'appliquent à des oxydes moins oxygénés que le premier oxyde basique bien caractérisé, à des oxydes qui renferment 2 équivalents de métal uni à 1 équivalent d'oxygène. *Protoxyde* s'applique aux oxydes formés par l'union de 1 équivalent de métal avec 1 équivalent d'oxygène. *Sesquioxyde* correspond aux oxydes formés par l'union de 1 équivalent de métal avec 1 1/2 d'oxygène. *Bioxyde* et *peroxyde* se rapportent aux oxydes les plus oxygénés. Exemples :

| | |
|---|---|
| Protoxyde<br>Sesquioxyde | de fer. |
| Protoxyde<br>Sesquioxyde<br>Bioxyde | de manganèse. |
| Sous-oxyde<br>Protoxyde<br>Sesquioxyde<br>Bioxyde | de plomb. |

Certains oxydes ont une composition intermédiaire entre celle des protoxydes et des sesquioxydes ou des bioxydes : on peut les envisager comme produits par l'union des premiers avec les deux autres. On donne à ces oxydes le nom d'*oxydes intermédiaires* ou *oxydes salins*. Exemples : Oxyde salin ou intermédiaire de fer : *oxyde magnétique*. Oxyde salin ou intermédiaire de manganèse : *oxyde rouge de manganèse*.

### Combinaisons binaires non oxygénées et non acides.

Lorsqu'un composé binaire non acide ne compte pas l'oxygène parmi l'un de ses éléments, le nom composé renferme le premier élément avec la terminaison *ure* suivi du second. On choisit comme premier élément *le métalloïde* si l'autre est un métal. Ainsi on dira :

| | |
|---|---|
| Chlorure<br>Bromure<br>Iodure<br>Fluorure<br>Sulfure<br>Séléniure<br>Tellurure<br>Arséniure<br>Phosphure<br>Siliciure<br>Carbure<br>Azoture<br>Borure | de fer, de cuivre, etc., etc. |

Si les deux éléments sont des métalloïdes, on affecte généralement de la terminaison *ure* le plus électronégatif, celui qui pendant la décomposition électrolytique se rend au pôle positif, c'est-à-dire l'élément comburant dont les fonctions se rapprochent de celles de l'oxygène. Un composé de chlore et de phosphore se nommera *chlorure de phosphore;* un composé de soufre et d'arsenic s'appellera *sulfure d'arsenic.*

Dans le cas de composés multiples de deux mêmes corps simples, l'emploi des préfixes *sous, proto, sesqui, bi, tri, per, quinti,* etc., permet d'éviter toute équivoque. On dit : *protochlorure de phosphore* ou *trichlorure de phosphore; perchlorure de phosphore* ou *quintichlorure de phosphore.*

Les mots *tri* ou *quintichlorure de phosphore* rappellent que ces corps renferment, pour 1 équivalent de phosphore, 3 ou 5 équivalents de chlore.

### Alliages.

Lorsque les deux éléments constitutifs sont des métaux, la combinaison prend le nom d'*alliage.* On dit : *alliage de plomb et d'étain. alliage de zinc et de cuivre, alliage de cuivre et d'aluminium,* etc.

L'un des métaux étant du mercure, l'alliage prend le nom d'*amalgame.* Ainsi : *amalgame d'or, amalgame d'argent, amalgame de sodium.*

Ces règles s'appliquent aux combinaisons ternaires ou même quaternaires des métaux entre eux : *alliage de bismuth, de plomb, d'étain et de cadmium; amalgame d'or et d'argent.*

### Sels.

Le nom d'un sel doit rappeler à la fois celui de l'acide et celui de la base qui ont servi à le former ou dans lesquels on peut le résoudre. La

règle adoptée est simple et d'une application facile : 1° le nom de l'acide précède celui de la base ; 2° on enlève le mot fonctionnel *acide* et l'on change la terminaison *ique* en *ate*, la terminaison *eux* en *ite*. Les préfixes *hyper*, *hypo*, *proto*, *sesqui*, etc., s'il y en a, sont maintenus. Le nom de la base est réuni au nom modifié de l'acide par la liaison de.

Exemples. — Nommer un sel formé par l'union de l'acide sulfurique avec le protoxyde de cuivre :

ate.
*Acide* sulfur*ique*
protoxyde de cuivre

se dit :

Sulfurate ou plutôt sulfate de protoxyde de cuivre,

et par abréviation :

Sulfate de cuivre.

Nommer un sel formé par l'union de l'acide phosphoreux avec le protoxyde de fer :

ite.
*Acide* phosphor*eux*
protoxyde de fer :
Phosphorite ou plutôt phosphite de protoxyde de fer.

Nommer un sel formé par l'union de l'acide sulfocarbonique et du sulfure de potassium :

ate.
*Acide* sulfocarbon*ique*
sulfure de potassium :
Sulfocarbonate de sulfure de potassium.

Réciproquement, à la lecture d'un nom semblable il est toujours très facile : 1° de reconnaître qu'il s'agit d'un sel (les terminaisons *ate* et *ite* étant caractéristiques et s'appliquant toujours et exclusivement à cette classe de corps) ; 2° de trouver la base et l'acide constitutifs. On change *ate* en *ique* ou *ite* en *eux*, et on ajoute le mot *acide*. Exemple :

Hyperchlorate de protoxyde de cobalt.
= acide hyperchlorique + protoxyde de cobalt (base).

Les *hydracides* (acides hydrogénés) réagissent sur les bases oxygénées en donnant non un composé unique, mais de l'eau et un composé binaire. Celui-ci, tout en ayant les caractères physiques des sels, ne peut être nommé d'après les règles de leur nomenclature. Ainsi, l'acide chlorhy*drique* (chlore + hydrogène) mis en présence de l'oxyde de cuivre

(oxygène + cuivre) ne donne pas du chlorhydrate d'oxyde de cuivre, mais de l'eau et du chlorure de cuivre.

Par *sels doubles* on entend les combinaisons que forment les sels en s'unissant deux à deux, ou même quatre à quatre. Si l'acide des deux sels est le même, l'acide sulfurique par exemple, on dira : *sulfate double d'oxyde de potassium et d'oxyde d'aluminium*. Si les deux sels n'ont pas le même acide, on les nommera successivement l'un à la suite de l'autre. Exemple : *sel double formé d'azotate d'oxyde de magnésium et de sulfate d'oxyde de sodium*.

L'usage a introduit dans l'emploi de ces règles certaines dérogations et des abréviations assez nombreuses qu'il importe de signaler. Ainsi, pour les oxydes alcalins et alcalino-terreux et quelques oxydes terreux, au lieu de : *oxydes de potassium, de sodium, de lithium, de calcium, de baryum, de strontium, de magnésium, d'aluminium, de glucinium*, on dit ordinairement : *potasse, soude, lithine, chaux, baryte, strontiane, alumine, magnésie, glucine*.

Dans un sel, au lieu de faire suivre le nom de l'acide modifié du nom complet de l'oxyde, on se contente souvent du nom du métal de cet oxyde. Ainsi : *sulfate de fer, azotite de plomb*.

De semblables abréviations, consacrées par l'usage, n'offrent aucun inconvénient toutes les fois qu'elles ne prêtent pas à l'équivoque.

L'ancienne nomenclature modifiée, ou plutôt étendue dans une certaine mesure, à la suite de la découverte des acides hydrogénés, ne suffit plus de beaucoup pour embrasser dans son cadre l'ensemble des corps composés connus aujourd'hui, même en laissant de côté les combinaisons toutes spéciales du carbone. Elle offre de plus l'inconvénient grave de prendre comme points d'appui et comme fondements des idées théoriques qui ne s'accordent plus avec celles ayant cours actuellement sur la nature des combinaisons. C'est un édifice construit par d'habiles mains; nous l'admirons et nous nous inclinons devant lui avec respect, mais comme on admire le Colisée et les ruines de Thèbes, car c'est un vieil édifice vermoulu qui craque de tous les côtés et que l'on est obligé d'étayer à tous les coins.

Mais, dira-t-on, pourquoi les chimistes ne s'entendent-ils pas pour le démolir et en reconstruire un nouveau? A cela nous répondrons qu'un changement dans le langage pour une science aussi vaste, qui possède une bibliographie aussi étendue, est une chose grave et sérieuse. Œuvre pareille ne peut être entreprise à la légère. Établir une barrière entre tous les ouvrages et tous les mémoires écrits depuis cent ans et ceux qui seront publiés plus tard est une responsabilité bien lourde, et pour le tenter il faudrait être sûr de faire une œuvre durable.

Les idées sur la nature intime des combinaisons et la manière de les

[illegible] assez définitivemen[illegible] pour q[illegible]
[illegible] rrivé. Mieux vaut en[illegible]
[illegible]ment ayant permis de [illegible]
[illegible] un autre plus éphémère [illegible]
[illegible] temps ne sont plus tres-[illegible]
[illegible] de principes bien établis et [illegible]
[illegible] du moins compléter et modifier [illegible]
[illegible] l'œuvre grandiose de Lavoisier [illegible]
[illegible] de Fourcroy, c'est-à-dire [illegible]
[illegible] servi de type aux nomenclatures [illegible]

# CHAPITRE III

## CARACTÈRES PHYSIQUES DES CORPS

---

### Les trois états de la matière dans leurs relations mutuelles.

Les trois états de la matière, l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux, représentent les formes extrêmes et les plus distinctes sous lesquelles les corps se présentent à nous. Dans certains cas, les plus fréquents et les plus aisés à réaliser, le passage de l'un de ces états limites à l'autre se fait sans transition, brusquement, avec dégagement ou absorption de chaleur, comme il a été dit plus haut. D'autres fois, au contraire, la transformation est régulière, progressive, continue, sans que l'on puisse saisir de nuance bien caractérisée entre l'état au moment actuel et l'état après un temps très-court. Ainsi le verre liquifié par la chaleur est fluide, coulant. En se refroidissant, il subit une série de modifications, qui l'amènent de la forme liquide à la forme solide, en passant par les divers degrés de l'état pâteux. Ce dernier ne peut donc pas se définir rigoureusement par des caractères bien tranchés. A vrai dire, il y a une infinité d'états pâteux : ce sont les divers points d'une courbe continue qui commence à l'état solide et finit à l'état liquide.

Sans le travail intérieur de cristallisation tendant à grouper les particules d'un corps suivant des polyèdres réguliers, et déterminant un dégagement subit de chaleur latente et le passage par saut brusque de la forme liquide à la forme solide, il est probable que l'on observerait bien plus fréquemment ces séries continues et progressives de transformations. Ce sont, en effet, les corps offrant le moins de tendance à la cristallisation qui les présentent le mieux. Tels sont les diverses espèces de verre, le sucre fondu, le sélénium fondu, l'acide arsénieux fondu, les solutions de corps très-solubles et difficilement cristallisables, telles que les solutions de sucre, de gomme, etc., que l'on peut amener par l'évaporation progressive du dissolvant à toutes les formes intermédiaires du pâteux.

A l'appui de ce que nous venons de dire, nous pouvons citer la glycérine. Sa tendance à la cristallisation est si peu marquée, que jusqu'à ces derniers temps on l'envisageait comme un liquide sirupeux. En abaissant ou en élevant progressivement sa température, on peut lui donner divers degrés de fluidité, et pour des températures très-basses elle prend une consistance tellement visqueuse, qu'elle ressemble beaucoup plus à un solide qu'à un liquide. Cependant il arrive parfois, dans certaines conditions de basses températures longtemps soutenues, que le travail interne de cristallisation s'opère; l'on observe alors la solidification vraie de la glycérine et son maintien à l'état solide à des températures où, dans les cas ordinaires, elle est presque liquide [1].

Les transitions qu'éprouve un corps en passant par les divers degrés de l'état pâteux, soit qu'il se liquéfie, soit qu'il tende à se solidifier, sont accompagnées d'absorptions ou de dégagements réguliers et continus de chaleur, traduction forcée du travail positif ou négatif intérieur. Mais, en raison même de cette continuité, cette chaleur n'est pas susceptible d'être mesurée isolément et séparée de la chaleur spécifique du corps, entre les mêmes limites de température.

En résumé, l'état solide et l'état liquide sont deux états extrêmes, reliés l'un à l'autre par une chaîne continue d'états intermédiaires. Le travail interne de cristallisation amène dans un grand nombre de cas le passage brusque de l'une à l'autre forme, dans un intervalle de température infiniment petit.

Ce que nous venons de dire des deux états solide et liquide s'applique également à l'état liquide et à l'état de gaz ou de vapeur. Les expériences d'Andrews ont nettement établi qu'on devait les considérer comme des formes extrêmes, que l'on peut atteindre par une série de changements continus, sans que l'on sache dire à quel moment le corps cesse d'être gazeux et commence à devenir liquide. Ceci mérite quelques développements. Considérons un liquide très-volatil, tel que l'éther sulfurique ou l'éther chlorhydrique. Si nous l'introduisons dans un espace vide, suffisamment étendu et à une température assez élevée, il se volatilise entièrement et disparaît en se transformant en vapeur qui offre les principales propriétés physiques des gaz et obéit d'une manière approchée à la loi de Mariotte et à la loi de dilatation de Gay-Lussac. On ramène son volume V, mesuré à une pression P et à une température T, à ce qu'il serait à une pression P′ et à une température T′ au moyen de la formule

$$V' = \frac{V \times P}{P'} \times \frac{1}{1 + \alpha(T - T')}$$

1. La glycérine cristallisée ne fond qu'à +17°.

Si l'on abaisse progressivement la température de la vapeur, on atteint une limite où elle passe partiellement à l'état liquide ; la température continuant alors à diminuer, la quantité de liquide augmente de plus en plus. On observe des résultats analogues en maintenant la température constante, mais en diminuant l'espace occupé par la vapeur. Jusqu'à une certaine limite la vapeur se laisse comprimer, augmente de densité ; puis il arrive un moment où la force élastique se maintient constante; chaque nouvelle diminution de l'espace offert à la vapeur est accompagnée d'une liquéfaction partielle. On exprime ces résultats en disant que, pour une vapeur déterminée, à chaque température correspond une force élastique limite ou maximum, qu'on ne peut dépasser sans liquéfier une fraction correspondante de la vapeur. Cette force élastique limite croît avec la température.

En appliquant ces résultats aux corps gazeux à la température ordinaire, on a été amené à les envisager comme des vapeurs encore éloignées, dans les conditions normales, de leur force élastique limite et à supposer que par le refroidissement ou la compression, ou mieux encore par l'emploi combiné du froid et de la compression, on arriverait à les liquéfier. C'est, en effet, ce que les travaux de Faraday, de Thilorier, de Natterer ont établi pour beaucoup d'entre eux.

Jusqu'à ces derniers temps cependant, un petit nombre de gaz avaient résisté aux procédés les plus puissants de compression et de refroidissement. On leur donnait le nom de *gaz permanents*. Ces gaz étaient l'oxygène, l'oxyde de carbone, l'azote, l'hydrogène protocarboné ou formène, le bioxyde d'azote et enfin l'hydrogène. Des expériences récentes et mémorables ont prouvé qu'en réalité il n'y a pas de gaz permanents, que tous ils peuvent être liquéfiés, même l'hydrogène, qui, par le sens de ses anomalies vis-à-vis de la loi de Mariotte, pouvait faire craindre une résistance plus forte que tous les autres. Avant d'entrer dans les détails de ces expériences, il convient de faire ressortir un point intéressant de la question, mis en évidence par les belles recherches de M. Andrews. Les résultats obtenus par ce savant ont, en effet, puissamment contribué à la solution définitive du problème de la liquéfaction des gaz.

Les expériences d'Andrews ont porté sur l'acide carbonique. En refoulant le gaz dans un tube étroit à parois épaisses et résistantes, il a pu atteindre des pressions considérables et en même temps refroidir à une température voulue.

L'appareil dont il s'est servi est représenté en coupe (fig. 1). Il se compose d'un tube étroit, à peu près capillaire et à parois épaisses, fermé par un bout et offrant dans la moitié de sa longueur, du côté du bout ouvert, un diamètre double de celui de l'extrémité fermée.

Ce tube contient le gaz sur lequel on opère, isolé au moyen d'un index

en mercure; il est jaugé exactement dans sa partie étroite et dans sa portion plus large, jusqu'à un trait de repère, et fixé solidement avec du mastic à une armature en laiton qu'il traverse. Une autre pièce semblable porte une tige métallique qui se meut de bas en haut au moyen d'un pas de vis.

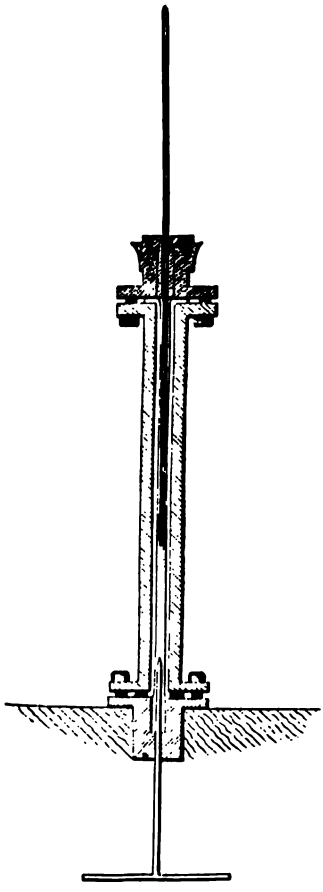


Fig. 1. — Appareil d'Andrews.

Les deux armatures sont appliquées et fixées avec des boulons aux rebords supérieur et inférieur d'un cylindre creux en cuivre étiré, à parois assez épaisses pour résister à une pression très-forte. Ce cylindre est entièrement rempli d'eau.

On comprend qu'en tournant la vis de manière à faire pénétrer de plus en plus la tige dans le cylindre, le gaz sera comprimé dans l'intérieur du tube capillaire par l'intermédiaire du piston mobile en mercure, et que l'on pourra atteindre des pressions de plus en plus fortes et en même temps refroidir la partie saillante du tube contenant le gaz comprimé[1].

Voici ce qu'Andrews a constaté. Pour des températures au-dessous de 30°, la compression amène la liquéfaction partielle du gaz, sous une force élastique d'autant plus faible que la température est plus basse. Les choses se passent donc comme avec les vapeurs condensables, la différence résidant uniquement dans la valeur de la force élastique maximum qui est bien plus grande.

Le tableau suivant donne les points de liquéfaction de l'acide carbonique, d'après Andrews et d'après Regnault, pour des températures comprises entre — 25°,82 et 28°,30.

1. *Annales de Poggendorff*, 1871, t. supplémentaire V, p. 64. — *Philosophical magazine*, janvier 1876, p 78.

| D'APRÈS ANDREWS | | D'APRÈS REGNAULT | |
|---|---|---|---|
| Températures en degrés centigrades. | Pressions en atmosphères. | Températures en degrés centigrades. | Pressions en atmosphères. |
| » | » | — 25,82 | 16,98 |
| 0 | 35,04 | 0 | 35,40 |
| + 5,45 | 40,44 | + 5,46 | 41,11 |
| 11,45 | 47,04 | 12,39 | 49,05 |
| 16,92 | 53,77 | 17,11 | 54,88 |
| 22,22 | 61,13 | 22,44 | 61,94 |
| 25,39 | 65,78 | 25,95 | 67,27 |
| 28,30 | 70,39 | 29,08 | 69,73 |

Les mesures de Regnault ne font pas connaître les pressions auxquelles l'acide carbonique peut se liquéfier, mais celles qui sont exercées par l'acide carbonique liquide dans un appareil Thilorier, et ces dernières sont toujours trop fortes, à cause de la présence de l'air, qui peut, même à faible dose, exercer des influences perturbatrices.

Au-dessus de 30°,92, l'acide carbonique n'est plus liquéfiable par la compression, quelque forte qu'elle soit. On peut le comprimer jusqu'à 223 atmosphères, rendre son volume 447 fois moindre qu'il n'était au début, sans atteindre ce résultat.

La température limite pour laquelle la liquéfaction cesse de se produire par simple compression a reçu le nom de *point critique*. Pour l'acide carbonique en particulier, ce point est très-près de 31° (30°,92). Andrews a non-seulement mesuré les pressions de liquéfaction à diverses températures au-dessous du point critique, mais il a suivi pour diverses températures, tant au-dessous qu'au-dessus du point critique, la marche de la compressibilité de l'acide gazeux.

Représentons par $t$ la température de l'expérience, par $p$ la pression exprimée en atmosphères, par $\frac{1}{v}$ l'inverse du volume occupé par l'acide carbonique et par $\frac{v}{V_0}$ le rapport du volume de l'acide comprimé à $t°$ à son volume à zéro sous la pression de 1 atmosphère.

Pour la température moyenne de 6°,7, on a trouvé :

| $p$ | $\frac{1}{v}$ | $\frac{v}{V_0}$ |
|---|---|---|
| 15,22 | 14,36 | 0,07143 |
| 20,10 | 23,01 | 0,04456 |
| 24,81 | 29,60 | 0,03462 |
| 31,06 | 39,57 | 0,02589 |
| 40,11 | 58,40 | 0,01754 |

Pour la température moyenne de 63°,7, on a :

| $p$ | $\frac{1}{v}$ | $\frac{v}{V_0}$ |
|---|---|---|
| 16,96 | 17,85 | 0,06931 |
| 54,33 | 66,00 | 0,01871 |
| 106,88 | 185,90 | 0,00665 |
| 145,54 | 327,50 | 0,00 78 |
| 222,92 | 446,95 | 0.00277 |

Pour la température moyenne de 100°, on a :

| $p$ | $\frac{1}{v}$ | $\frac{v}{V_0}$ |
|---|---|---|
| 16,80 | 17,33 | 0,07914 |
| 53,81 | 60,22 | 0,02278 |
| 105,69 | 137,10 | 0,01001 |
| 145,44 | 218,90 | 0,00625 |
| 223,57 | 380,90 | 0,00359 |

La figure 2 traduit les résultats par des courbes (courbes d'Andrews) dont les abscisses sont les pressions en atmosphères et dont les

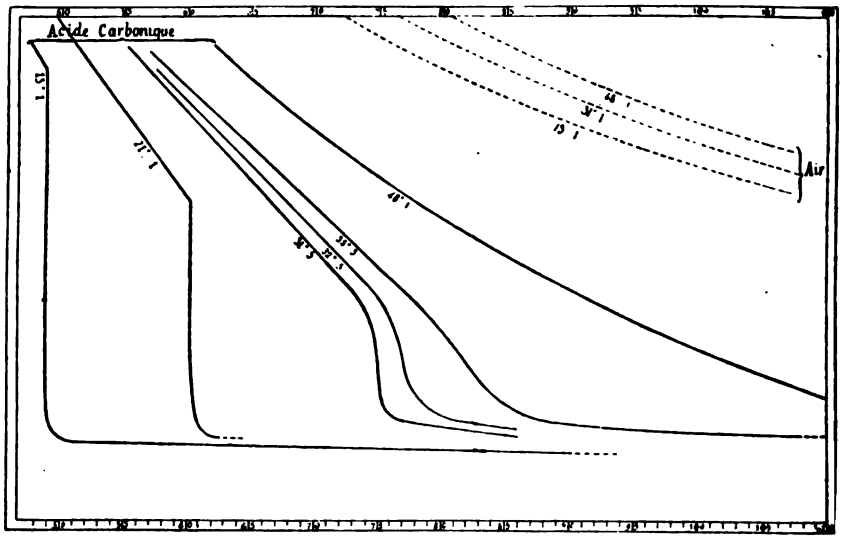



Fig. 2. — Courbes représentant la compressibilité de l'acide carbonique, à diverses températures, comparée à celle de l'air (Andrews).

ordonnées représentent les volumes occupés par un même volume initial d'acide carbonique aux pressions correspondantes aux abcisses. On obtient pour chaque température une courbe déterminée. Pour les températures au-dessous du point critique, la courbe est une ligne droite qui se rapproche plus vite de l'axe des $x$ que celle d'un gaz permanent, tant qu'on n'a pas atteint le point de liquéfaction. A ce moment, on

observe une diminution brusque des ordonnées. Pour les températures situées au-dessus du point critique, mais encore rapprochées de lui, on constate également une dépression brusque dans le volume, suivie d'une diminution beaucoup plus lente à partir d'une certaine pression. Il en résulte que la forme générale de la courbe rappelle celles qui correspondent aux températures au-dessous du point critique; mais, à mesure qu'on s'en éloigne, cette dépression est de moins en moins accusée, et la courbe se rapproche de plus en plus de celles de l'air et des gaz permanents.

Supposons l'acide carbonique comprimé à 145 atmosphères, à une température de 63°; son volume est 327 fois plus petit qu'au début et à la pression de 1 atmosphère, mais sans la moindre trace de liquéfaction. Maintenons cette pression et laissons le gaz se refroidir au-dessous du point critique; on n'observe aucun phénomène discontinu, aucun changement brusque. Cependant le gaz s'est liquéfié. On en est averti par l'ébullition qui survient lorsqu'on diminue la pression.

En se plaçant dans ces conditions, on commence avec un gaz et l'on finit par un liquide, en passant par une série progressive et régulière de diminutions de volume dues à la compression également progressivement croissante, absolument comme lorsqu'on voit un liquide passer à l'état solide en parcourant toutes les formes de l'état pâteux. Dans d'autres conditions, au contraire, lorsqu'on comprime un gaz porté à une température inférieure à son point critique ou dans le voisinage de ce point, il arrive un moment où il se développe brusquement un travail interne produisant, pour deux intervalles de pression très-rapprochés, le résultat que l'on n'obtient à une température plus élevée que par une différence considérable de pression. Ce travail interne fonctionne ici comme le travail interne de cristallisation.

Les expériences faites par Cagniard de Latour, en 1822, prouvent également qu'il n'y a pas toujours transition brusque entre l'état liquide et l'état gazeux. En chauffant de l'éther, de l'alcool, de l'eau dans des tubes de verre fermés, à parois résistantes, il a vu à une certaine température le liquide disparaître et se transformer en un gaz qui occupait 2 à 4 fois seulement le volume du liquide initial; en modifiant légèrement l'expérience, il aurait été conduit à la conclusion inverse, du passage d'un gaz à l'état liquide sans changement notable de volume.

Pour chaque liquide volatil il existe une température à laquelle il se transforme totalement en gaz dans un espace limité : c'est le point critique. Avec l'acide carbonique, cette température est de 31°; pour l'éther chlorhydrique, elle est de 170°; pour l'acide sulfureux, elle est de 140°. Au voisinage de cette température, la surface libre du liquide n'est plus représentée que par une zone nébuleuse tout à fait indécise et privée de

tout pouvoir réflecteur; cette zone augmente de largeur dans les deux sens en devenant de moins en moins apparente; enfin le tube paraît complètement vide.

Thilorier avait observé en 1835 que la dilatation de l'acide carbonique liquide entre 0° et 30° est 4 fois plus grande que celle de l'air. Drion a montré que les coefficients de dilatation apparente des liquides très-volatils (éther chlorhydrique, acide hypoazotique, acide sulfureux) croissent avec la température suivant une progression très-rapide; ils atteignent, puis dépassent le coefficient de dilatation de l'air : ce qui confirme et généralise l'observation de Thilorier.

Les coefficients de dilatation des liquides très-volatils, tels que l'acide carbonique, l'acide sulfureux, etc., loin d'être paradoxaux comme le disait Thilorier, se relient aux coefficients de dilatation des gaz comprimés et prouvent, comme les faits précédents, qu'il n'y a pas de limite tranchée entre l'état gazeux et l'état liquide. Andrews a montré que le coefficient de dilatation de l'acide carbonique gazeux augmente avec la pression et diminue avec la température. Pour une pression de 40 atmosphères entre 6 et 63°, il est presque égal à 3 fois celui de l'air et par conséquent du même ordre de grandeur que le coefficient de dilatation de l'acide carbonique liquide.

| Pressions en atmosphères. | Coefficient de dilatation ou dilatation pour 1°. | |
|---|---|---|
| 22,26 | de 6 à 63° | 0,005499 |
| | de 63 à 100° | 0,005081 |
| 31,06 | de 6 à 63° | 0,006826 |
| | de 63 à 100° | 0,005876 |
| 40,06 | de 6 à 63° | 0,009841 |
| | de 63 à 100° | 0,007194 |

Les expériences de Natterer établissent aussi une relation de continuité entre les propriétés des gaz fortement comprimés et les liquides.

Les liquides sont presque incompressibles; en d'autres termes, si dans un espace entièrement rempli par un liquide on introduit en plus une très-petite fraction de nouvelle matière, on developpera contre les parois inextensibles de cet espace une pression considérable.

Natterer a successivement comprimé dans un espace restreint des volumes croissants d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Il a vu les pressions dépasser notablement celles qui se déduisent, par le calcul, de la loi de Mariotte, à partir de 100 atmosphères environ pour l'hydrogène, et de 200 atmosphères pour l'oxygène et l'azote. Les différences entre le calcul et l'expérience sont d'autant plus marquées que la compression est plus forte.

Les résultats traduits par une courbe, dont les abscisses représentent *les volumes* comprimés, et les ordonnées les pressions correspondantes,

indiquent une tendance vers une limite de compressibilité coïncidant avec le point où la courbe devient asymptotique à l'ordonnée verticale.

Avec l'oxygène, une augmentation de masse égale à 657 fois celle qui occupe l'espace disponible sous une pression de 1 atmosphère, fournit une pression de 1354 atmosphères, au lieu de 657 atmosphères comme le veut la loi de Mariotte; avec l'hydrogène, dans les mêmes conditions, la pression est de 1104 atmosphères, et avec l'azote de 2156 atmosphères.

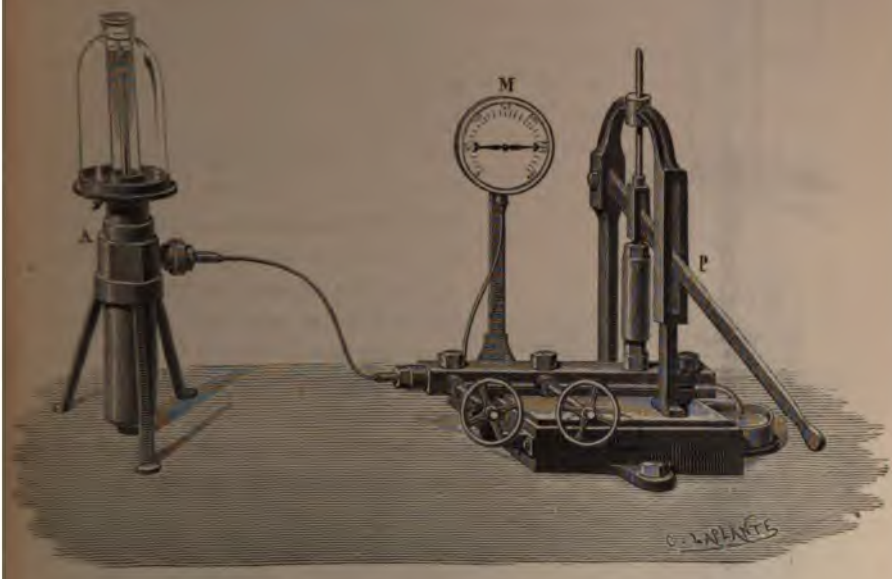



Fig. 3. — Appareil Cailletet pour la liquéfaction des gaz.

Les résultats fournis par l'acide carbonique dans les recherches d'Andrews donnent l'explication de l'insuccès des tentatives de liquéfaction pour certains gaz. On a fait intervenir des pressions considérables de plusieurs centaines d'atmosphères, en s'aidant de froids relativement intenses, sans amener de changement d'état, sans même observer les modifications brusques de volume fournies par l'acide carbonique dans le voisinage de 31°. On pouvait donc supposer que les moyens de refroidissement dont on disposait laissaient ces gaz bien au-dessus de leur point critique; la compression seule, quelque puissante qu'elle soit, ne devait pas amener la liquéfaction. C'est en effet ainsi que les choses se passent.

M. Cailletet comprime un certain volume de gaz, par l'intermédiaire du mercure, dans un tube capillaire à *parois épaisses*. Avec les gaz appelés

jusqu'ici *permanents*, aucun changement d'état n'est observé, même à des pressions de plusieurs centaines d'atmosphères, comme les expériences antérieures l'ont démontré. Si on laisse le gaz se détendre brusquement et reprendre son volume primitif, le travail interne absorbe une quantité considérable de chaleur. Vu l'instantanéité du phénomène, cette chaleur ne peut être, dans les premiers moments, empruntée qu'au gaz lui-même, dont la température baisse à un point qu'il serait difficile d'atteindre par les mélanges réfrigérants. La théorie permet de calculer approximativement cet abaissement de température ; on l'évalue à 200° environ. Dans ces conditions, le point critique est dépassé et la liquéfaction s'accuse nettement par un brouillard plus ou moins intense, qui se dissipe très-vite à mesure que les parois du vase cèdent de la chaleur. L'expérience a réussi avec l'oxygène, l'azote, l'air, l'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote, l'hydrogène protocarboné et même l'hydrogène.

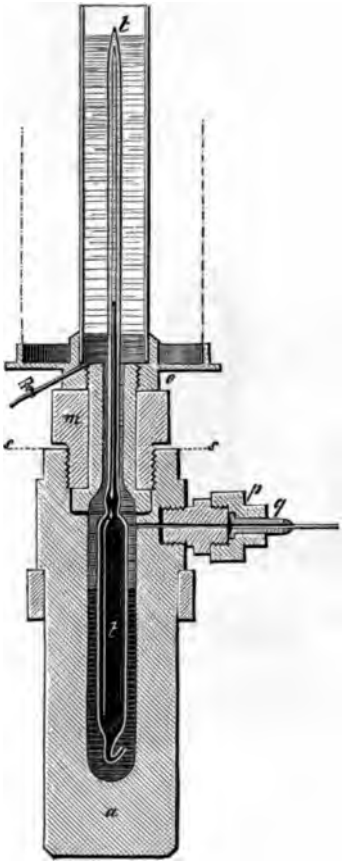


Fig. 4. — Détails de l'appareil Cailletet pour la liquéfaction des gaz.

Avec certains gaz, comme le bioxyde d'azote, l'acétylène, on peut liquéfier sans détente, en refroidissant suffisamment le tube capillaire pendant la compression. L'appareil dont se sert M. Cailletet (fig. 3 et 4), est à peu près le même que celui dont Andrews a fait usage dans ses recherches. Un tube *t*, de 1 centimètre environ de diamètre intérieur, terminé par un tube capillaire fermé en haut, à parois épaisses, contient le gaz pur et sec sur lequel on veut opérer. La partie évasée et ouverte par le bas plonge dans le mercure remplissant en grande partie la cavité d'un cylindre creux en acier A*a*, à parois épaisses et capables de résister à une pression de plusieurs centaines d'atmosphères. Au-dessus du mercure se trouve de l'eau. A la partie supérieure du cylindre on fixe solidement par un pas de vis, et au moyen d'un joint formé d'une lame de plomb, une pièce métallique *m*, à travers laquelle passe la tige capillaire, bien fixée et her-

métiquement mastiquée. La portion de ce tube étroit qui fait saillie au dehors et dans laquelle se font les observations, est entourée d'un manchon en verre rempli d'eau froide et d'une cloche *o*. On comprime le liquide interieur au moyen d'une presse hydraulique P, ou d'une vis qui pénètre dans le cylindre. Le gaz est ainsi peu à peu refoulé dans l'espace capillaire. Les parois de la partie évasée du tube n'ont pas besoin d'être très-épaisses, puisqu'elles sont également pressées en dehors et en dedans par le liquide dans lequel elles sont immergées. Les observations se font au moyen d'une lunette.

M. Cailletet avait à peine démontré la possibilité de liquéfier l'oxygène et l'hydrogène, que M. Pictet, de Genève, réalisait ces expériences sur une plus vaste échelle, au moyen d'appareils frigorifiques d'une grande puissance, lui permettant d'obtenir un abaissement constant et régulier de température de — 140° (fig. 5). Le froid est produit par l'évaporation

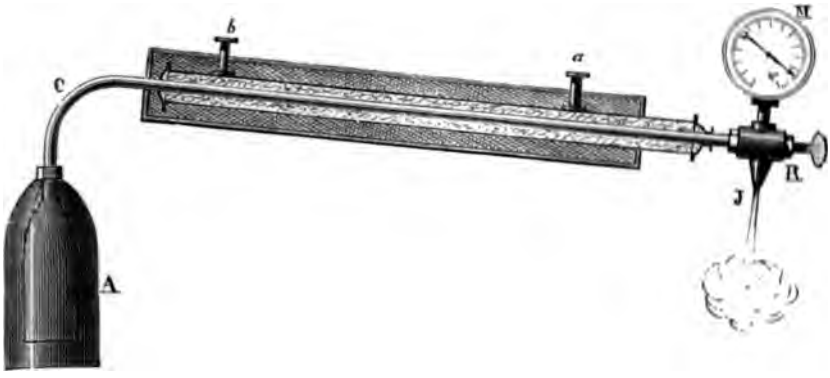



Fig. 5. — Appareil Pictet pour la liquéfaction de l'oxygène et de l'hydrogène.

de l'acide carbonique solide, sous l'influence d'un système de pompes. A travers le cylindre B (fig. 6) qui contient cet acide carbonique, et qui est enveloppé lui-même d'un manchon rempli de sciure de bois, passe un tube en fer C, destiné à la compression du gaz. Il a 5 mètres de long et 14 millimètres de diamètre extérieur; son diamètre intérieur est de 4 millimètres. Il est relié au tube à acide carbonique B par les deux fonds de celui-ci et le dépasse d'un côté d'une longueur d'environ 1 mètre. Cette portion est recourbée en C et vient se visser au col d'un gros obus en fer forgé A ayant des parois de 35 millimètres d'épaisseur, et qui est destiné à la préparation de l'oxygène au moyen du chlorate de potasse, ou de l'hydrogène par la décomposition du formiate de potasse en présence d'un excès de potasse. Un manomètre de Bourdon M, fixé à l'autre extrémité du tube à comprimer les gaz et gradué jusqu'à 800 atmosphères,

sert à évaluer approximativement les pressions. Enfin, le tube est fermé par un robinet à vis R, pour l'échappement du gaz comprimé et du liquide. L'orifice d'échappement est dirigé vers le bas. Tel est le dispositif où s'opère la liquéfaction. Il nous reste à dire comment on parvient à maintenir une température régulière de — 140°.

La figure 6 donne une idée de l'ensemble de l'appareil construit par M. Pictet.

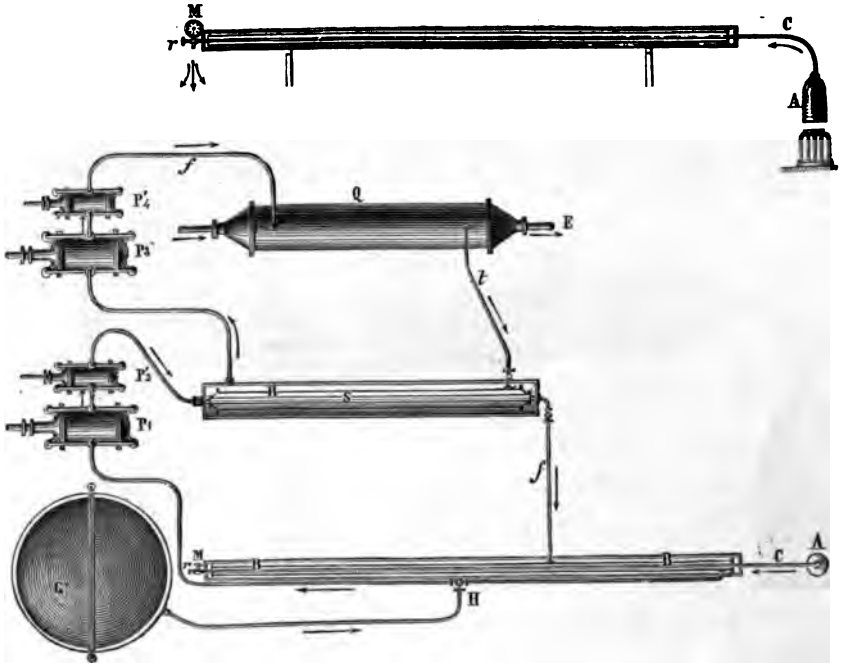



Fig. 6. — Appareil Pictet pour la liquéfaction de l'oxygène et de l'hydrogène.

Deux pompes aspirantes et foulantes $P_3$ et $P'_4$ sont accouplées de telle sorte que l'aspiration de l'une corresponde à la compression de l'autre. L'aspiration de la première communique avec un tube R de $1^m,10$ de long et de 12,5 centimètres de diamètre rempli d'acide sulfureux liquide. Sous l'influence d'un vide parfait, la température de ce liquide s'abaisse rapidement jusqu'à — 65° et même à — 73°, limite extrême obtenue.

Dans ce tube rempli d'acide sulfureux passe un deuxième tube S, de diamètre moindre, ayant 6 centimètres extérieurement et la même longueur que son enveloppe. Ces deux tubes sont réunis par leurs fonds communs. Dans le tube central on comprime de l'acide carbonique fabriqué par la décomposition du marbre. Ce gaz est desséché et recueilli dans le gazomètre à huile G.

A la température de — 65° à — 73°, l'acide carbonique se liquéfie sous une pression de 4 à 6 atmosphères. Ce liquide se rend par écoulement dans le tube en cuivre B de 4 mètres de long et de 4 centimètres de diamètre qui enveloppe le tube à compression du gaz. Deux pompes $P_1$ et $P'_2$, accouplées comme les premières, aspirent l'acide carbonique tantôt dans le gazomètre, tantôt dans le tube à acide carbonique liquide et solide.

Le froid est donc produit méthodiquement : 1° par l'évaporation de l'acide sulfureux liquide dans le vide ; les vapeurs d'acide sulfureux sont ramenées à l'état liquide par compression dans un tube réfrigérant spécial Q entouré d'eau froide, et l'abaissement de température dû à l'évaporation est utilisé pour la liquéfaction de l'acide carbonique gazeux, avec le secours d'une pression de 4 à 6 atmosphères ; 2° par l'évaporation dans le vide de l'acide carbonique liquide ou solide. Et le froid qui en résulte sert à la liquéfaction des gaz permanents.

Ce dispositif est une ingénieuse application industrielle des travaux de M. Bussy et des méthodes imaginées par MM. Drion et Loir pour combiner le froid produit par l'évaporation de liquides de plus en plus volatils à l'obtention de basses températures (Drion et Loir, *Bulletin de la Société chimique*, t. I, p. 184. — *Répertoire de chimie pure*, t. III, p. 218. — *Répertoire de chimie appliquée*, t. III, p. 189).

En insufflant à l'aide d'un soufflet de lampe à émailleur, et par plusieurs tubes à la fois, un courant d'air sec dans une masse d'éther, on atteint au bout de 4 à 5 minutes la température de — 34°. Un tube en U est plongé dans la masse d'éther et traversé par un courant d'un gaz coercible au-dessous de — 34° (cyanogène à — 22°, acide sulfureux à — 10°). On obtient de cette façon en très-peu de temps des quantités notables de liquide. En remplaçant l'éther par l'acide sulfureux, on atteint une température de — 50° et l'on peut liquéfier, sous la pression ordinaire, le chlore et l'ammoniaque, le point d'ébullition à l'air libre de l'ammoniaque liquide étant de — 35°. Celle-ci, employée à son tour comme moyen frigorifique et évaporée dans le vide en présence de l'acide sulfurique, donne un abaissement de température de — 87°, suffisant pour liquéfier l'acide carbonique à la pression ordinaire. Enfin MM. Loir et Drion ont montré qu'en opérant sous des pressions supérieures à celles de l'atmosphère, ces liquéfactions se réalisent plus facilement encore.

Voici la description de l'appareil dont se servaient ces savants pour liquéfier l'acide carbonique. On introduit environ 150 centimètres cubes d'ammoniaque liquide dans une cloche de verre renversée ; les bords de cette cloche sont mastiqués dans une virole métallique sur laquelle s'applique exactement un plateau percé de deux ouvertures. Dans l'ou-

verture centrale est fixé un tube de verre fermé inférieurement et descendant jusqu'au fond de la cloche. L'autre ouverture sert à mettre l'intérieur de la cloche en communication avec la machine pneumatique.

L'acide carbonique est produit en chauffant dans un matras de cuivre rouge du bicarbonate de soude desséché. Le col, contenant des fragments de chlorure de calcium, communique avec le tube qui plonge dans l'ammoniaque liquide et avec un petit manomètre. L'air étant chassé de l'appareil et la température de l'ammoniaque ayant été abaissée au voisinage du point de solidification (— 81°), on chauffe le matras, en maintenant la pression entre 3 et 4 atmosphères. On voit bientôt apparaître sur les parois du tube intérieur des cristaux transparents d'acide carbonique. Au bout d'une demi-heure on peut en recueillir 25 grammes environ. L'ammoniaque liquide employée à cet usage est préparée par le procédé de M Bussy, en faisant passer le gaz ammoniac dans un ballon environné d'acide sulfureux dont on active l'évaporation par la machine pneumatique. On arrive sans peine à obtenir par ce moyen près de 2 décilitres d'ammoniaque liquide en moins de deux heures.

La méthode de M. Pictet pour la liquéfaction des gaz permanents (oxygène, hydrogène, etc.) est donc une extension heureuse de celles de M. Bussy et de MM. Drion et Loir.

M. C. Vincent a tout récemment utilisé le froid produit par l'évaporation rapide du chlorure de méthyle liquéfié par ses procédés (voir CHLORURE DE MÉTHYLE). L'éther méthylchlorhydrique liquide bout à — 23°, sous la pression ordinaire. Si l'on active son évaporation par le vide ou à l'aide d'un rapide courant d'air, on peut atteindre des températures de — 55°.

L'appareil suivant permet de maintenir pendant plusieurs heures un bain de près d'un litre de liquide incongélable, tel que l'alcool, soit à — 23°, soit à — 50°.

Le *frigorifère Vincent* (fig. 7) se compose d'un vase cylindrique en cuivre AM, à double paroi, entre les deux enveloppes A, A duquel on peut introduire du chlorure de méthyle, à l'aide d'un robinet BC formé d'une tige d'acier filetée, terminée par un cône s'appliquant sur un siège en bronze, et que l'on peut facilement manœuvrer à l'aide d'une poignée D. Une vis métallique S, qui s'applique sur une rondelle en plomb, ferme un second orifice mettant l'espace annulaire en communication avec l'air ambiant ; au moment de remplir l'appareil, on desserre légèrement cette vis, pour laisser échapper l'air.

Le chlorure de méthyle se trouve en provision dans un cylindre en cuivre P servant à son transport, et portant un robinet à vis *b*, semblable à celui du frigorifère; on fait facilement passer le liquide dans ce

dernier appareil au moyen d'un tube en caoutchouc renforcé par des toiles. On peut introduire ainsi $2^k,500$ environ de chlorure de méthyle dans le frigorifère. Le vase central M reçoit un liquide incongélable, tel que l'alcool, pour former un bain dans lequel on peut plonger les corps à refroidir, et notamment le tube K, à travers lequel on fait circuler les gaz destinés à la liquéfaction. Le cylindre est entouré d'une matière peu conductrice de la chaleur, telle que de la râpure de liège, maintenue par une enveloppe E.

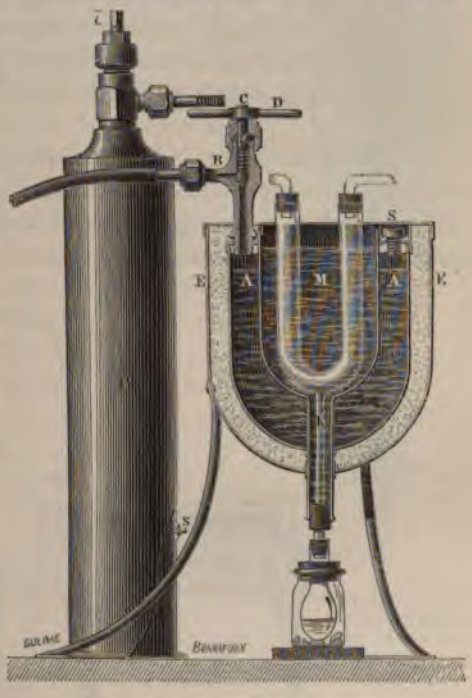


Fig. 7. — Frigorifère de M. Vincent.

Pour abaisser la température du bain à — 23°, il suffit d'ouvrir le robinet; veut-on au contraire l'amener à — 50°, on relie le robinet du frigorifère à une bonne machine pneumatique.

Un appareil double, composé de deux frigorifères et d'une pompe aspirante et foulante mue par l'intermédiaire d'un volant, permet d'éviter la perte du chlorure, et de le condenser à nouveau après évaporation.

Faraday a réalisé la liquéfaction de certains gaz, tels que l'acide carbonique, l'ammoniaque, le cyanogène, le chlore, en produisant ceux-ci par réaction chimique dans un espace relativement restreint fermé par des parois résistantes. Le fluide élastique se comprimait de plus en plus, à mesure qu'il s'accumulait dans la chambre à air, et finissait par atteindre, pour la température de l'expérience, la tension maximum à partir de laquelle il se liquéfiait. L'appareil dont il a fait un fréquent et heureux usage, se compose d'un tube en verre à parois épaisses, courbé en son milieu à angle obtus et fermé à la lampe à ses deux extrémités. Dans l'une des branches se trouve la substance ou le mélange de substances qui doivent produire le gaz sous l'influence de la chaleur; l'autre branche est refroidie dans un mélange réfrigérant. La tension maximum d'un gaz dans un espace inégalement chaud étant celle qui

correspond à la température la plus basse, la liquéfaction commence lorsqu'on a atteint la tension limite pour la température du mélange réfrigérant. Pour l'ammoniaque, on emploie comme source la combinaison ammoniacale de chlorure d'argent ; il est nécessaire de la chauffer d'autant plus fortement qu'elle est moins saturée d'ammoniaque. Pour le chlore on utilise la combinaison de ce gaz avec l'eau ; l'hydrate de chlore est un corps solide qui se dissocie au-dessus de 20°. Le cyanogène se prépare en chauffant le cyanure de mercure. L'acide carbonique est mis en liberté par la décomposition du bicarbonate de soude par l'acide sulfurique.

L'appareil imaginé par Thilorier pour liquéfier de grandes quantités d'acide carbonique est fondé sur ces principes et n'en est qu'une application étendue. Il se compose, en effet, de deux cylindres métalliques à parois résistantes, reliés l'un à l'autre par un tube métallique, dont on

Fig. 8. — Appareil de Thilorier pour liquéfier l'acide carbonique.

interrompt à volonté la communication au moyen d'un robinet spécial, susceptible de résister à de fortes pressions. L'un des cylindres est vertical et peut recevoir un mouvement de bascule autour de son axe horizontal de sustentation, comme le montre la figure 8. On y met la dose voulue de bicarbonate de soude. Un cylindre plus petit en cuivre est placé dans l'intérieur du vase et contient de l'acide sulfurique étendu. Par un mouvement régulier d'oscillation on déverse peu à peu le liquide acide sur le bicarbonate.

L'acide carbonique se comprime dans le premier cylindre et finit par s'y liquéfier à la température ordinaire. A ce moment on établit la communication entre le premier et le second récipient horizontal, qui est vide et refroidi extérieurement. La différence de température détermine la distillation de l'acide carbonique du premier cylindre générateur dans le second. En fermant de nouveau le trajet du tube, on est maître de renouveler dans le générateur les substances réagissantes et de préparer une nouvelle dose de liquide que l'on distillera à son tour dans le récipient. L'appareil primitif de Thilorier, dont la figure 8 donne une idée, a été modifié depuis pour augmenter sa force de résistance. Au lieu de faire usage de fonte coulée, on compose les cylindres d'enveloppes métalliques superposées. Une première enveloppe intérieure en plomb, puis une seconde en cuivre sont supportées par des lames de fer juxtaposées et fixées par de forts cercles en fer forgé. La rupture de l'appareil, si elle survenait, se ferait alors sans projection et sans danger.

Fig. 9. — Appareil Natterer pour liquéfier l'acide carbonique et le protoxyde d'azote.

Natterer liquéfie l'acide carbonique et le protoxyde d'azote en puisant le gaz dans un réservoir et en le refoulant dans un récipient métallique très-solide, en forme de poire, vissé sur la pompe et muni d'une soupape s'ouvrant de bas en haut (fig. 9). Pendant la compression, le réservoir est refroidi avec un mélange de glace et de sel. Avec le protoxyde d'azote, il est indispensable d'éviter l'introduction de graisses dans le corps de pompe et de lubrifier le piston avec de l'eau.

TEMPÉRATURE DE LIQUÉFACTION DES DIVERS GAZ A LA PRESSION DE 1 ATMOSPHÈRE ET AU-DESSUS.

| | Pressions en atmosphères. | | Température. |
|---|---|---|---|
| Cyanogène | 1 | | — 22° |
| | 2,2 | | 0° |
| Acide sulfureux | 1 | | — 10° |
| | 1,5 | | 0° |
| | 3,5 | | + 20° |
| Ammoniaque | 1 | | — 35°,7 |
| | 4,4 | | 0° |
| | 7 | | 10° |
| Acide sulfhydrique | 1 | | — 74° |
| | 2 | | — 50° |
| | 9,9 | | — 1°,[illegible] |
| | 14,6 | | + 11°,1 |
| Chlore | 6,5 | | 0° |
| | 1 | au-dessous de | — 34° |
| | | au-dessus de | — 50° |
| Acide chlorhydrique | 26,2 | | 0° |
| | 30,7 | | + 4°,4 |
| Protoxyde d'azote | 1 | | — 87° |
| | 3,11 | | — 62° |
| | 8,71 | | — 40° |
| | 19,84 | | — 18° |
| | 33,40 | | + 1°,5 |
| Bioxyde d'azote | 104 | | — 11° |
| Acétylène | 48 | | + 1° |
| | 50 | | + 2°,5 |
| | 63 | | + 10° |
| | 83 | | + 18° |
| | 94 | | + 25° |
| | 103 | | + 31° |
| Éthylène | 1 | | —110° |
| Oxygène | 320 | | —140° |
| Oxyde de carbone | comme l'oxygène environ. | | |
| Acide carbonique | 4,6 | | — 59°,4 |
| | 12,5 | | — 36°,6 |
| | 24,7 | | — 15° |
| | 33,1 | | — 5° |
| | 38,5 | | 0° |
| | 42 | | + 10° |
| | 57 | | + 19° |
| | 74 | | + 31° |
| Hydrogène | 600 | | —140° |
| Hydrogène protocarboné | comme l'oxygène environ. | | |

### État solide.

Les corps solides affectent deux états distincts, l'état amorphe et l'état cristallin. Dans le premier cas, on ne constate que des formes accidentelles ; il y a identité de propriétés, quelles que soient les directions suivant lesquelles on envisage un corps. Dans le cas particulier d'un corps amorphe, homogène et transparent, la substance solide offre l'aspect

vitreux qui est celui d'un liquide figé. C'est en effet par la solidification d'un liquide, sans l'intervention du travail de cristallisation, que l'on obtient généralement l'état vitreux. Comme exemple nous pouvons citer le verre, l'acide arsénieux vitreux, le sucre fondu figé ou sucre de pomme, le sélénium vitreux, la silice fondue et figée.

Le travail de cristallisation qui ne s'est pas opéré ou n'a pas eu le temps de se développer pendant le refroidissement et avant la solidification, se réalise quelquefois après coup, au bout d'un temps plus ou moins long.

C'est ainsi que le sucre de pomme et l'acide arsénieux vitreux perdent à la longue et spontanément leur transparence. Le travail interne de cristallisation est alors accompagné d'un nouveau dégagement de chaleur.

Nous pouvons supposer un cristal transparent, tel que le quartz, le sel gemme, le diamant ou tout autre corps, usé de telle façon qu'il ait perdu sa forme régulière naturelle. Au premier abord il ressemble en tous points à un corps vitreux; mais un examen plus approfondi révèle sa nature cristalline. On constate que la chaleur ne se propage pas également dans toutes les directions; que la marche des rayons lumineux subit des modifications et des déviations variables avec le trajet à parcourir; ou bien que, sous l'influence d'un choc brusque, la rupture ne s'effectue pas toujours suivant une surface irrégulière, ondulée comme pour le verre, mais que dans certains sens la surface de rupture est nette, plane. Dans beaucoup de cas il est facile de reproduire par cette méthode, connue sous le nom de *clivage*, une forme prismatique, semblable à celle du cristal naturel.

Les corps amorphes vitreux se rattachent donc aux fluides par leur homogénéité complète dans tous les sens, aux solides par la résistance qu'ils opposent à la pénétration et par la propriété de garder une forme déterminée sans le secours de tuteurs et de soutiens.

### Cristallisation et cristaux.

La cristallisation est un travail interne qui a pour conséquence l'orientation dans un sens déterminé des derniers éléments des corps. Nous pouvons nous exprimer ainsi, sans faire d'hypothèse sur la nature de ces éléments; la définition précédente s'applique aussi bien à des particules (atomes ou molécules) isolées dans l'espace et écartées les unes des autres qu'à des mouvements variés d'un même fluide élastique.

Nous venons de voir que ce travail peut s'effectuer dans une masse solide vitreuse; mais il est alors généralement très-lent, et l'orientation gagne peu à peu et de proche en proche, à partir du point où elle a commencé accidentellement. Les conditions les plus favorables à la

cristallisation sont celles qui déterminent le passage de l'état fluide à l'état solide. Un corps solide liquéfié par la chaleur revient à une température inférieure à son point de fusion; dans un grand nombre de cas, le changement d'état s'effectue avec orientation des dernières particules, à moins qu'un refroidissement brusque, une espèce de trempe, ne permette pas au groupement cristallin de s'effectuer.

*Fusion.* — La fusion, suivie d'un refroidissement lent et régulier, constitue un excellent moyen de faire cristalliser un grand nombre de substances. Lorsqu'on abandonne une masse fondue à la solidification, les cristaux qui se développent d'abord à la surface et contre les parois du vase, là où la température s'abaisse le plus vite, se recouvrent de nouveaux cristaux et le tout finit par se prendre en un magma confus, dans lequel on apercevra des indices de cristallisation sur les cassures ou à la surface légèrement attaquée par un dissolvant. Ainsi la cassure d'un fragment de soufre, d'antimoine, de bismuth, de marbre, de sucre, indique nettement la texture cristalline. De même, en lavant un lingot d'étain ou une feuille de ferblanc avec de l'eau acidulée, on produit les effets du moiré, par la mise en évidence des cristaux enchevêtrés.

Il résulte de là que, pour utiliser la fusion comme moyen de cristallisation, il est nécessaire d'arrêter le phénomène à un moment convenable, avant la solidification totale et de décanter l'excédant de liquide. On met alors à nu des cristaux nets et isolés. L'habitude et l'habileté de l'opérateur permettent de choisir l'instant propice et la bonne limite pour laquelle les cristaux sont suffisamment volumineux, sans encore être altérés par l'adjonction de nouveaux dépôts. Le succès est d'autant plus certain que la masse du corps fondu est plus grande et le refroidissement plus lent. Des vases hémisphériques, ni trop larges, ni trop profonds, conviennent le mieux. On perce la croûte supérieure solidifiée au moyen d'une tige chaude, au moment où l'on veut faire écouler le liquide excédant. Ce procédé réussit très-bien pour le soufre, le bismuth, le gallium.

*Surfusion.* — Il arrive souvent que certains corps liquéfiés par la chaleur se laissent ramener à des températures inférieures à leur point de fusion, tout en gardant l'état liquide. On donne à ce phénomène le nom de *surfusion*. Un corps en surfusion commence à cristalliser dès qu'on le met en contact en un de ses points avec un cristal de la même substance, quelque petit qu'il soit. Ainsi le soufre fondu à 120° dans un matras et refroidi lentement jusque vers 90° reste liquide, bien que son point normal de fusion ou de solidification soit de 114°. Si l'on vient laisser tomber dans le liquide une parcelle imperceptible de soufre cristallisé, celle-ci sert de centre d'orientation et de point de départ à la pr

duction de cristaux, qui gagnent de proche en proche et rapidement. Nous verrons plus loin que le soufre cristallise, suivant les conditions, en deux formes distinctes, en octaèdres et en prismes. Selon que la parcelle de soufre solide mise en contact avec le soufre en surfusion est octaédrique ou prismatique, les cristaux dont elle sera la cause efficiente seront eux-mêmes octaédriques ou prismatiques. Ce résultat intéressant des travaux classiques de M. Gernez ne laisse aucun doute sur l'influence formatrice du cristal ajouté.

Disons cependant que le liquide en surfusion peut cristalliser spontanément sans intervention d'une particule solide, si la température s'abaisse suffisamment. Ainsi dans la masse de soufre liquide on voit toujours se développer des octaèdres volumineux vers 90°. L'action d'un corps solide, différent de celui sur lequel on expérimente, peut également déterminer la solidification, quand la température est suffisamment abaissée. La surfusion atteint surtout des limites extrêmes et remarquables si le liquide affecte la forme qu'il tend toujours à prendre lorsqu'il est soustrait à des actions externes, c'est-à-dire la forme de globules. Sur les parois d'un vase où l'on a fondu du soufre, on voit souvent des gouttelettes hémisphériques de ce corps se refroidissant jusque vers +10° sans se solidifier.

Le phosphore fondu sous l'eau ne mouille pas le verre et tend à prendre la forme globulaire; il se maintient en surfusion jusque vers —5°. Des globules d'eau suspendus dans un mélange de même densité qu'elle et composé de chloroforme, d'huile d'amandes douces et de pétrole ne gèlent qu'à des températures variant entre — 4° et — 20°, suivant le diamètre des globules, les plus gros faisant prise avant les plus fins. Pour amener la congélation de ces globules, le contact d'un fragment de glace est bien plus efficace que celui de tout autre corps solide.

Nous pourrions multiplier les exemples de cet ordre de phénomènes, montrer qu'ils sont généraux et que tout corps solide liquéfié par la chaleur offre une tendance plus ou moins marquée à la surfusion.

*Sublimation.* — Beaucoup de corps, solides à la température ordinaire, cristallisent, sans transition liquide, lorsque leur vapeur est convenablement refroidie. Ce procédé est fréquemment employé pour arriver à la cristallisation, et réussit surtout pour les substances qui ont une tension de vapeur sensible peu au-dessus ou au-dessous du point de fusion.

Pour obtenir de beaux cristaux, il faut s'arranger de façon à maintenir et à renouveler constamment les vapeurs dans une enceinte dont une partie des parois conserve une température inférieure au point de liquéfaction. Plus le phénomène sera lent, plus les cristaux obtenus seront

volumineux. Les conditions à remplir sont donc celles-ci : Un compartiment de l'enceinte contient le corps solide ou fondu qui doit servir de générateur de vapeurs ; il est maintenu à une température aussi basse que possible, quoique suffisante pour déterminer une volatilisation lente et continue. Les vapeurs qui se diffusent rencontrant les parois plus froides d'une autre partie de l'enceinte, s'y condensent sous forme de cristaux qui serviront de centres d'attraction pour les vapeurs incessamment renouvelées.

Fig. 10. — Appareil pour la sublimation de petites quantités de matière.

Quand le corps a une tension de vapeur appréciable à la température ambiante, il suffit d'une légère inégalité de température d'un point à un autre des parois du vase pour déterminer le transport. C'est ainsi que le camphre, l'iode, le protochlorure d'iode, placés dans un flacon dont l'une des faces est tournée vers une fenêtre, se subliment lentement et viennent former des dépôts cristallins contre cette paroi, si la température du dehors est plus basse que celle de l'appartement.

Fig. 11. — Appareil à sublimer l'alizarine.

On emploie avec avantage, pour la sublimation de petites quantités de matière, deux verres de montre de même diamètre, dont les bords rodés (fig. 10) s'appliquent exactement l'un sur l'autre, et que l'o

maintient au moyen d'une lame de clinquant à deux fentes. La substance est placée dans le verre inférieur, qui repose sur un disque annulaire. En chauffant doucement la partie inférieure avec un bain de sable ou de l'air chaud, on transporte toute la matière volatile contre le verre supérieur, qui se tapisse intérieurement de cristaux. Cette opération peut aussi se faire dans un petit creuset de porcelaine (fig. 11), fermé par son couvercle et une feuille de papier à filtre, et chauffé par en bas sur un bain de sable. On sublime ainsi très-bien l'alizarine, l'anthracène, l'anthraquinone et des corps à point de fusion élevé et rapproché du point de volatilisation.

Fig. 12. — Appareil à sublimer l'acide benzoïque ou la naphtaline.

L'appareil suivant (fig. 12) sert à la sublimation de la naphtaline, de l'acide benzoïque, etc., sur une plus grande échelle. Une marmite en tôle est coiffée d'un cône de carton ou de papier, contre les parois internes duquel viennent se déposer les cristaux. Si l'on veut éviter les produits huileux qui se dégagent souvent d'une matière impure, il suffit de couvrir en outre la marmite avec un papier à filtre poreux, que l'on colle contre ses parois.

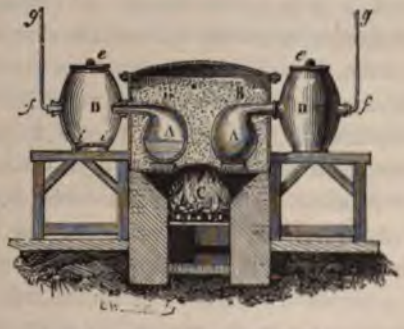


Fig. 13. — Appareil à sublimer l'iode.

La sublimation s'effectue aussi dans une fiole à fond plat, dans une cornue dont la partie inférieure est chauffée; les cristaux se déposent à la partie supérieure, dans le col ou le dôme, ou dans des récipients ajustés au col. La figure 13 représente l'appareil usité pour la sublimation de l'iode.

Certaines substances relativement fixes ne peuvent etre sublimées directement, mais elles deviennent volatiles par entraînement, lorsqu'on fait passer sur le corps suffisamment chauffé un courant de gaz n'ayant pas d'action chimique sur lui. C'est ainsi que l'on volatilise et que l'on peut sublimer le tellure. Ce corps, contenu dans une nacelle, est placé dans un tube de porcelaine que l'on chauffe au rouge, et dans lequel on dirige un courant lent d'hydrogène. Le tellure volatilisé et entraîné se dépose sous forme de cristaux dans la partie froide du tube. Comme moyen d'entraînement, on emploie souvent l'air, l'acide carbonique, l'hydrogène, la vapeur d'eau surchauffée.

Ces divers procédés sont usités non-seulement pour la production des cristaux, mais encore et surtout pour la purification des corps.

*Sublimation indirecte.* — La méthode de sublimation est applicable à des corps absolument fixes aux températures les plus élevées, au moyen d'un détour et en suivant une voie indirecte, si la substance fixe se laisse engager dans une combinaison volatile, susceptible d'être détruite dans des conditions déterminées. Ainsi, en combinant le silicium amorphe et fixe au chlore, on forme le chlorure de silicium, liquide volatil bouillant à 59°. Les vapeurs de ce chlorure étant dirigées dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et contenant une nacelle avec du fer, le métal s'empare du chlore et forme du chlorure de fer qui va se sublimer plus loin, tandis que le silicium se dépose en donnant des cristaux, absolument comme le ferait de la vapeur de cet élément condensée contre un corps froid.

Autre exemple : Quand on maintient du silicium fondu dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène, et que l'on introduit dans le tube une bulle de fluorure de silicium, on voit se produire, au delà de la partie occupée par l'élément fondu, un nuage qui se dépose en anneau constitué par un lacis de cristaux et qui finit par boucher le tube. Le silicium se comporte donc en présence d'un peu de fluorure de silicium comme s'il était volatil. De même, une quantité limitée de chlorure de silicium suffit pour transporter une dose illimitée de silicium d'un point à un autre d'un tube chauffé à une température élevée. Le dépôt se forme des deux côtés de la partie chauffée et est composé d'un entrelacement de cristaux. Les limites de température entre lesquelles le silicium se dépose ainsi sont comprises entre 500 et 800°.

L'action du fluorure et du chlorure s'explique par la possibilité de formation à haute température d'un sous-fluorure ou d'un sous-chlorure stable au rouge blanc et à la température ordinaire, mais qui possède une certaine tension de dissociation au rouge vif ou à 900°. Le chlore redevenu libre par cette dissociation est apte à réagir sur une nouvelle dose de silicium.

Si l'on met dans un tube de porcelaine vertical et chauffé au rouge blanc des couches alternatives d'alumine et de quartz, en commençant par l'alumine et en finissant par le quartz, et si l'on fait passer à travers le tube un courant de fluorure de silicium, celui-ci sort intégralement du tube; mais l'alumine aussi bien que le quartz sont convertis en silicate d'alumine (staurotide). Il y a donc transport de deux substances absolument fixes, la silice et l'alumine; mais ce transport n'est qu'apparent. Le fluorure de silicium convertit une partie de l'alumine en fluorure d'aluminium, et se change en silice qui s'unit au reste de l'alumine sous forme de staurotide. Le fluorure d'aluminium volatil réagit à son tour sur la couche voisine de silice, et, par une action inverse, fournit de la staurotide et du fluorure de silicium, et ainsi de suite.

En remplaçant l'alumine par de la zircone, on forme des zircons (silicate de zircone) (H. Sainte-Claire Deville).

Un procédé analogue a permis à M. Deville de convertir l'oxyde de fer amorphe en oxyde cristallisé; les oxydes amorphes d'étain, de magnésium, de manganèse et de titane en oxydes cristallisés, et de reproduire le fer oligiste et d'autres minéraux naturels, périclase ou oxyde de magnésie, hausmannite (oxyde rouge de manganèse cristallisé), le protoxyde de manganèse cristallisé, la cassitérite ou oxyde d'étain cristallisé, le rutile ou acide titanique. Il suffit, à cet effet, de diriger un courant très-lent d'acide chlorhydrique à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif et contenant les oxydes amorphes. L'acide chlorhydrique ressort intégralement du tube après avoir converti les oxydes en chlorures et en eau, dont la réaction mutuelle et inverse reproduit des oxydes et de l'acide chlorhydrique, les premiers se déposant à l'état de cristaux. Dans cette dernière expérience, le transport est peu apparent, et la modification du corps amorphe en cristaux s'effectue presque sur place.

En appliquant cette méthode au protoxyde de fer, on le convertit en fer oxydulé ou oxyde magnétique cristallisé en octaèdres, avec dégagement de protochlorure de fer, sans mélange de vapeur d'eau. Avec un mélange de magnésie calcinée et d'oxyde de fer, on forme un véritable spinelle.

Le fluorure d'aluminium en vapeur réagissant à haute température sur l'acide borique se convertit en cristaux de corindon incolore ou de rubis, saphir, corindon vert, suivant que l'on fait intervenir ou non plus ou moins de fluorure de chrome, tandis que l'acide borique se change en fluorure de bore gazeux. De même, avec le sesquichlorure de fer et l'acide borique, on obtient du fer oxydulé; avec le fluorure de zirconium et l'acide borique, on prépare la zircone cristallisée. Un mé-

lange de fluorure d'aluminium et de glucinium mis en contact avec l'acide borique fournit la cymophane (aluminate de glucinium). Un mélange de fluorure d'aluminium et de zinc reproduit la gahnite (aluminate de zinc).

Ce procédé, appliqué à la cristallisation et à la reproduction artificielle des minéraux, offre, comme on le voit, un grand degré de généralité. La réaction s'effectue dans un creuset de charbon au fond duquel on place les fluorures ou chlorures volatils, tandis qu'on assujettit au-dessus une coupelle de charbon contenant l'acide borique. Le tout est fermé par un bon couvercle, et le creuset est chauffé au blanc pendant environ une heure.

*Cristallisation par solution.* — Au point de vue de la cristallisation, la solution d'un corps solide dans un liquide offre les mêmes caractères que la liquéfaction. Le solide dissous participe des propriétés des liquides et peut être comparé à ceux-ci sous le rapport de la facilité d'orientation des particules.

A chaque température correspond, pour un corps solide déterminé, un poids maximum susceptible de se dissoudre dans l'unité de poids d'un liquide donné. Généralement le poids maximum auquel correspond la *saturation* augmente avec la température.

Supposons une solution saturée contenant sous l'unité de volume, pour la température $t$ du moment, la quantité maximum $m$ du corps solide susceptible de se dissoudre. Si par suite d'une évaporation la quantité de liquide vient à diminuer, $t$ restant constant, ou si la température s'abaisse de $t$ à $t'^{\circ}$ sans évaporation, ou s'il y a à la fois évaporation et abaissement de température, nous aurons une quantité $m - m'$ de corps, dont la solidification et l'orientation des particules ne seront entravées par rien, qui se trouvera dans le cas d'un corps fondu dont la température s'abaisse au-dessous du point de fusion ou d'une vapeur dont la pression dépasse la tension maximum. $m'$ représente la limite de saturation pour les nouvelles conditions résultant de l'évaporation ou de l'abaissement de température. Dans un grand nombre de cas, le poids $m - m'$ de corps dissous se sépare sous forme solide et se dépose en donnant des cristaux qui seront d'autant plus volumineux, que l'évaporation aura été plus lente ou le refroidissement plus ménagé.

Dans une liqueur saturée d'un corps solide et dont le volume est restreint, introduisons un cristal régulièrement formé, avec des faces équivalentes de même grandeur, en nous arrangeant de façon que toutes les faces soient également enveloppées de couches liquides d'épaisseur à peu près égale; enfin, abandonnons le liquide à l'évaporation spontanée ou à un refroidissement de quelques degrés. L'ex-

cès de corps $m - m'$, au lieu de se déposer sous forme de nouveaux cristaux, viendra augmenter régulièrement le volume du cristal immergé, de façon à lui conserver ses dimensions respectives. Si le cristal repose par l'une de ses faces sur le fond du vase, ou si la couche liquide qui sépare l'une de ses faces d'une paroi est beaucoup plus mince que les autres, le dépôt s'effectuera sur les faces libres en masses plus grandes que sur celle qui est en rapport avec une couche liquide mince; cette dernière augmentera en superficie, et l'apparence générale du solide prismatique sera modifiée. Pour ramener la régularité, il sera nécessaire d'exposer successivement toutes les faces pendant le même temps à l'influence perturbatrice.

Leblanc a observé il y a longtemps que des cristaux d'une même substance, mais de diverses dimensions, baignant dans une eau mère placée dans un vase fermé, où l'évaporation ne peut amener de concentration, modifient peu à peu leurs dimensions, et que les plus petits finissent par disparaître au profit des plus gros. Ce résultat, confirmé par l'observation journalière des laboratoires, s'explique naturellement par les alternatives d'abaissement et d'élévation de température éprouvées par le liquide, et sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir des attractions s'exerçant en raison des masses et amenant le transport de la substance des petits cristaux vers les grands, par voie de dissolution.

Soient, en effet, P et P′ les poids respectifs de deux cristaux d'une même substance placés dans une solution saturée. Si la température vient à s'élever, les quantités $p$ et $p'$ enlevées à chaque cristal sont proportionnelles aux carrés des dimensions homologues $r^2$ et $r'^2$. Les poids P et P′ sont proportionnels aux cubes des dimensions homologues $r^3$ et $r'^3$. Les proportions de matières dissoutes pour chaque cristal seront $\frac{p}{P}$, $\frac{p'}{P'}$, fractions que l'on peut remplacer par $\frac{r^2}{r^3}$ et $\frac{r'^2}{r'^3}$, ou par $\frac{1}{r}$ et $\frac{1}{r'}$. Les quantités dissoutes sont donc en raison inverse des dimensions linéaires; d'où il résulte que les petits cristaux s'affaiblissent proportionnellement plus que les gros lorsque la température s'élève; l'inverse a lieu si, par suite d'un abaissement de température, il y a dépôt de matière solide. M. Deville a appliqué cette méthode des échauffements et des refroidissements successifs à des corps relativement très-peu solubles ou réputés insolubles, tels que le chlorure d'argent, et il a réussi à les transformer en cristaux assez volumineux.

On peut tirer d'utiles renseignements pratiques de ces observations, lorsqu'il s'agit de préparer des cristaux volumineux et de forme convenable pour les études cristallographiques. En général, on réussit

le mieux en abandonnant à l'évaporation lente et spontanée de petits volumes de solution. Dans ce cas, les cristaux multiples qui peuvent se former au début, finissent par disparaître sous l'influence des variations de température, et se réduisent à un seul, dont on surveille la croissance, en changeant de temps en temps sa position sur le fond du vase. L'élevage des cristaux est œuvre de soins et de patience, exigeant une pratique exercée, mais n'en reposant pas moins sur des principes fixes et invariables qu'il importe de connaître.

Il est facile de comprendre l'avantage résultant de l'emploi d'un volume limité de solution.

Soit un cristal A immergé dans une eau mère qui se concentre par l'évaporation. La couche voisine de A dépose son excès de solide sur les faces du cristal; elle se trouve ainsi ramenée un peu au-dessous de son point de saturation. La diffusion, qui gagne de proche en proche, tendra à ramener l'équilibre, et il s'établira un transport régulier de matière solide des zones les plus éloignées vers le cristal. On conçoit que cet effet ne puisse s'étendre, en temps utile, au delà de certaines limites. Celles-ci étant dépassées, il se formera dans les couches correspondantes trop éloignées des dépôts cristallins indépendants qui agiront à leur tour comme centres d'attraction et diminueront à leur profit le rayon d'activité du premier cristal.

*Sursaturation.* — Au phénomène de surfusion correspond la sursaturation. Une solution saturée à la température T étant refroidie à la température $t$, on n'observe pas toujours le dépôt de la quantité $m - m'$ de corps solide correspondant à la différence de solubilités respectives à T et $t$ degrés. Dans beaucoup de cas, le liquide reste plus ou moins longtemps clair et limpide, c'est-à-dire sursaturé; puis il cristallise subitement sous l'influence de causes accidentelles, dont l'étude a longtemps exercé la sagacité des savants.

M. Gernez a su démêler la véritable cause qui détermine la cristallisation des solutions sursaturées. D'après les expériences de ce savant, la plupart des solutions restent indéfiniment sursaturées entre certaines limites de température, si on les préserve complètement du contact d'un cristal du corps dissous.

Des solutions relativement concentrées de sulfate, d'acétate, d'hyposulfite de soude, d'alun ordinaire, d'alun ammoniacal, de tartrate double de soude et de potasse, de nitrate de chaux, contenant 2 parties de sel pour 1 partie d'eau pure, restent liquides pendant des mois et des années à la température ordinaire. Mais vient-on à introduire dans la solution, au moyen d'une baguette de fer, un fragment quelque petit qu'il soit du sel dissous, la cristallisation a lieu instantanément. Pour réussir les expériences, il faut éviter de laisser contre les parois du vase

la moindre parcelle de corps solide qui, en se détachant, amènerait la solidification ; il faut également préserver le liquide des poussières atmosphériques contenant souvent, surtout dans un laboratoire, des fragments microscopiques des cristaux dont on examine la solution

Cette précaution est surtout indispensable si la substance peut exister normalement dans l'air. C'est ce qui arrive pour le sulfate de soude ; sa présence, à peu près constante parmi les poussières atmosphériques, explique les caprices observés dans la cristallisation de solutions sursaturées de ce sel, et la multitude des causes auxquelles on a successivement attribué le phénomène. Les observations de M. Gernez, outre leur intérêt scientifique, présentent encore une valeur pratique très-grande. On peut, en effet, en tirer parti pour amener la cristallisation de certaines substances dissoutes en mélange avec d'autres et arriver ainsi à la purification d'un corps.

Pour ne citer qu'un exemple, en prenant une solution de racémate double de soude et d'ammoniaque, on obtiendra par cristallisation ordinaire un mélange de tartrate droit et de tartrate gauche, qui ne pourront être séparés que par un triage mécanique, fondé sur l'examen microscopique. Si à la solution sursaturée du racémate double on ajoute un petit cristal de tartrate droit, celui-ci entraînera la cristallisation du même sel ; le gauche reste en solution sursaturée, et la séparation se fait ainsi sans aucune difficulté. De même, si à une solution sursaturée de soufre dans le toluène on ajoute un cristal octaédrique, il se dépose des cristaux octaédriques. Avec le secours d'un cristal prismatique on produit des dépôts prismatiques.

La sursaturation ne se maintient qu'entre certaines limites de température variant avec la nature du sel ou du corps dissous et la concentration de la liqueur. Dans les conditions où elle est possible, l'agitation du liquide, le contact d'une substance solide autre qu'un cristal du corps ou d'un produit isomorphe sont impuissants à provoquer le dépôt solide.

Pour faire ces expériences, on dissout le sel ou le corps dans une fiole avec la proportion voulue de liquide, en ayant soin de bien laver les parois du vase. On coiffe ensuite le col avec un chapeau conique en papier à filtre, qui préserve le liquide des poussières de l'air, et on laisse refroidir.

Voici deux essais faciles à répéter dans un cours et qui démontrent nettement l'influence d'un cristal sur la formation de cristaux de la même substance :

1° On superpose deux solutions sursaturées de densité différente. La plus lourde est formée d'hyposulfite de soude, la plus légère d'acétate de soude. En traversant la dernière avec un cristal d'hyposulfite

de soude, pour atteindre la solution inférieure, on verra celle-ci se solidifier, tandis que l'acétate se maintiendra en sursaturation.

2° Si l'on étale sur une plaque de verre une solution sirupeuse et froide de nitrate de chaux, et si l'on trace des lignes dans ce liquide avec une aiguille trempée préalablement dans du nitrate de chaux solide et cristallisé, la cristallisation se trouvera provoquée sur tout le parcours de la pointe. Les lignes tracées marqueront en blanc opaque sur un fond transparent, jusqu'au moment où la solidification aura gagné toute la surface.

### De la forme des cristaux.

L'étude géométrique et physique des cristaux constitue une branche de science étendue, qui ne peut pas trouver aisément sa place dans un traité de chimie. Nous renvoyons, sur ce point, le lecteur aux ouvrages spéciaux de cristallographie, en nous bornant à l'énoncé des principes les plus généraux et à la définition des termes les plus usités.

L'infinie variété des formes cristallines semble défier au premier abord toute classification rationnelle et scientifique. On est cependant arrivé à les ramener à un petit nombre de types, grâce à certaines lois de symétrie.

Avant tout, il convient de n'envisager que des individualités complètes, isolées et régulièrement développées, c'est-à-dire des formes idéales qui ne sont réalisées qu'exceptionnellement dans la pratique.

Les cristaux qui se développent dans une masse liquide, en s'accolant les uns aux autres ou contre les parois d'un vase, ne présentent le plus souvent qu'une partie de la forme qu'ils prendraient s'ils pouvaient croître librement et également dans tous les sens. De là résultent des déformations et des accolements offrant des apparences bien différentes de celles d'un cristal isolé.

On s'affranchit idéalement de ces causes de perturbation par quelques considérations très-simples.

1° Une forme cristalline qui ne résulte pas de l'accolement et de la superposition de deux ou plusieurs cristaux, constitue toujours un polyèdre fermé de tous côtés par des faces planes, se coupant suivant des angles dièdres saillants.

2° Les faces d'un semblable polyèdre, quelles que soient leurs dimensions relatives dans le cristal envisagé, peuvent toujours être ramenées par la pensée, et grâce à des glissements parallèlement à leur direction, soit à un système de plans qui se coupent tous suivant des arêtes concourant en un même point, soit à un système de plans constituant un polyèdre fermé, avec des faces symétriquement placées deux à deux par rapport à un point unique que l'on appelle *centre* du cristal. La légitimité de ces

transformations est fondée d'abord sur ce fait, que dans tout cristal complet, ne rentrant pas dans la classe des formes *hémiédriques* dont nous parlerons plus loin, à une face quelconque correspond une seconde face qui lui est parallèle. Quatre plans parallèles deux à deux se coupant suivant des arêtes parallèles, il en résulte qu'une arête d'un cristal a toujours sa parallèle correspondante.

D'un autre côté, l'étude physique des cristaux et surtout les lois de la propagation de la chaleur et de la lumière démontrent l'identité parfaite de tous les plans de section parallèles entre eux. Les propriétés physiques établies pour l'un de ces plans s'appliquent identiquement aux autres. Il n'y a donc aucun intérêt réel à fixer la position absolue d'une face ou d'un plan de section dans l'espace. Ce qu'il importe de connaître, ce sont leurs positions relatives, leurs inclinaisons par rapport aux autres faces ou par rapport à un système de coordonnées convenablement choisi.

Pour les cristaux d'une même substance, le volume et les dimensions relatives des faces ou des arêtes varient à l'infini, suivant les conditions dans lesquelles la cristallisation s'est effectuée. Ces variations peuvent amener des déformations qui modifient du tout au tout l'apparence extérieure.

Les figures 14, 15, 16, 17 se rapportent toutes à la même forme

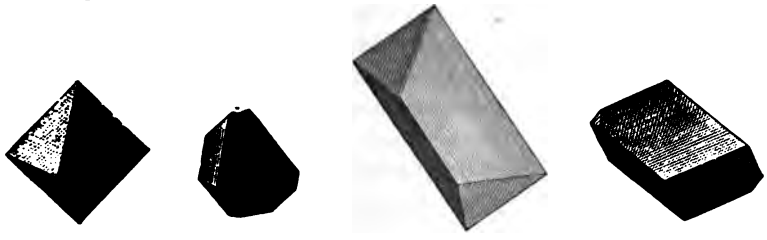


Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17

Formes diverses que peut prendre l'octaèdre régulier.

cristalline, à la même substance. Dans la première, les huit faces de l'octaèdre régulier se sont également développées ; dans les autres, le développement de certaines faces est exagéré, par suite de circonstances accidentelles.

Ce qui ne varie pas, ce qui reste constant, immuable pour une forme cristalline, envisagée à la même température, ce sont les angles dièdres suivant lesquels les diverses faces se coupent. Une forme cristalline est donc définie par un nombre déterminé de faces planes formant un polyèdre limité, et se coupant suivant des angles déterminés.

Nous ne nous occuperons, pour le moment, que des formes dans lesquelles les faces sont symétriquement disposées, deux à deux, autour d'un

point unique (centre du cristal ou centre de symétrie). Toute forme entière et isolée peut toujours être ramenée à cet état, par simple glissement parallèle de l'une ou de plusieurs de ses faces.

On donne le nom de *plan de symétrie* à tout plan passant par le centre du cristal et partageant celui-ci en deux moitiés symétriques, dont l'une est l'image de l'autre vue dans une glace. Toute normale élevée à ce plan en un de ses points et prolongée des deux côtés opposés rencontre la surface du cristal en deux points équidistants du plan de symétrie et équivalents l'un par rapport à l'autre. La direction de cette normale porte le nom d'*axe de symétrie*.

Les plans de symétrie d'un cristal n'ont pas tous la même valeur. Lorsque dans un plan de symétrie il existe deux ou plusieurs directions linéaires passant par le centre, absolument équivalentes, de telle sorte que l'on puisse envisager indifféremment le cristal suivant l'une ou l'autre de ces directions, on donne à ce plan le nom de *plan de symétrie principal* et l'axe de symétrie normal à ce plan est appelé *axe principal*. Ainsi, dans l'octaèdre tétragonal de la figure 18, le cristal est identiquement constitué aux quatre extrémités des deux droites perpendiculaires et égales *bob*, *bob*, situées dans le plan de symétrie horizontal. Ce plan devient par là un plan de symétrie principal, et la normale *aoa* un axe principal de symétrie.

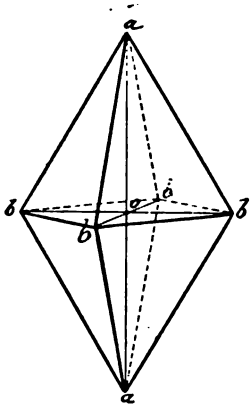


Fig. 18. — Octaèdre tétragonal.

Les divers cristaux naturels et artificiels offrent des différences marquées, tant au point de vue du nombre des plans de symétrie possibles qu'à celui de la valeur relative de ces plans.

Le *cube*, par exemple, se laisse partager symétriquement par trois plans perpendiculaires entre eux; il en est de même pour le prisme droit à base carrée et le prisme droit à base rhomboïdale. Dans chaque cas, les plans de symétrie sont parallèles aux faces du polyèdre, les trois plans de symétrie étant rectangulaires. Il en résulte que les axes de symétrie correspondants le sont aussi et sont déterminés par les intersections deux à deux de ces plans. Voilà pour l'analogie.

Dans le cube, le cristal est identiquement constitué aux six extrémités des trois axes de symétrie. Chaque plan est donc un plan principal, chaque axe est un axe principal; les trois plans et les trois axes sont équivalents, ce qui constitue le plus haut degré de symétrie possible.

Dans le prisme droit à base carrée, un cristal n'est identiquement constitué qu'aux quatre extrémités de deux lignes rectangulaires for-

mées par les intersections de deux des plans de symétrie avec le troisième. Ce dernier devient un plan principal, les deux autres sont des plans de second ordre. Enfin, pour le prisme droit à base rectangulaire, aucun des trois plans ne présente les caractères d'un plan principal. C'est le minimum de symétrie d'une forme offrant trois plans de symétrie rectangulaires.

L'expérience apprend qu'il existe en réalité six types de symétrie distincts et incompatibles ; ils déterminent ce que l'on nomme les *types* ou *systèmes cristallins*.

1°. Les faces d'un cristal sont groupées et inclinées les unes par rapport aux autres de telle façon qu'il n'existe aucun plan de symétrie. Toutes les formes qui obéissent à cette loi constituent dans leur ensemble ce que l'on appelle le *système asymétrique* ou sixième système (système triclinique, système du prisme oblique asymétrique). La symétrie, dans ces cristaux, ne se révèle plus que par un minimum ; à chaque face correspond une face parallèle, à chaque arête une arête parallèle, à chaque sommet un sommet semblable.

2°. Les faces d'un cristal sont groupées et inclinées les unes par rapport aux autres de telle façon qu'il n'existe qu'un seul plan de symétrie. Les cristaux qui obéissent à cette loi constituent le *système monosymétrique* ou cinquième système (monoclinique ou système du prisme rhomboïdal oblique).

3°. Les autres systèmes comprennent des formes auxquelles correspondent trois ou quatre plans de symétrie.

Pour le quatrième système, appelé *système rhomboïdal* ou du prisme droit à base rhomboïdale, il y a trois plans de symétrie rectangulaires, mais tous trois sont de second ordre ; il y par conséquent aussi trois axes rectangulaires inégaux.

Le troisième système, ou *système hexagonal*, système rhomboédrique, comprend les formes qui ont quatre plans de symétrie dont l'un est principal et caractérisé par trois directions aux extrémités desquelles le cristal est également constitué. Ces trois directions sont les traces des trois autres plans secondaires sur le plan principal ; elles forment entre elles des angles de 60°. On a donc aussi quatre axes, dont trois égaux et un principal.

Le second système, *système tétragonal*, système du prisme droit à base carrée, renferme tous les cristaux à trois plans de symétrie rectangulaires, avec un plan principal. On a trois axes rectangulaires, dont deux égaux et un principal ; le solide est également constitué aux extrémités de deux droites rectangulaires, qui sont les traces des plans secondaires sur le plan principal.

Le premier système, *système régulier* ou *cubique*, est caractérisé par

trois plans équivalents et principaux de symétrie, et, par conséquent, par trois axes rectangulaires égaux et équivalents.

### Formes simples et formes composées.

Il arrive fréquemment que sur un même cristal on observe l'existence de plusieurs espèces de faces. Ainsi le quartz cristallise en prismes à 6 faces terminés par des pyramides hexagonales, et contient par conséquent 6 faces qui sont des rectangles et 12 faces triangulaires.

On trouve souvent le cube avec ses huit sommets tronqués par des faces triangulaires également inclinées sur les trois faces du cube, ou avec ses 12 arêtes tronquées par des faces également inclinées sur les deux plans du dièdre, et ayant la forme de polygones hexagones (fig. 19). Dans tous ces cas, nous pouvons faire disparaître les faces dissemblables en ne maintenant qu'un système de faces similaires, c'est-à-dire en prolongeant convenablement les plans des faces de même espèce, jusqu'à leurs intersections mutuelles.

Fig. 19. — Cube *p* tronqué sur ses arêtes *b*.

Le prolongement indéfini des faces prismatiques du quartz fait évanouir les deux pyramides et donne un prisme ouvert à ses deux extrémités. Le prolongement des faces pyramidales triangulaires jusqu'à leur intersection donne une double pyramide.

Le cube modifié sur ses sommets ou ses arêtes se change en cube, en octaèdre régulier ou en dodécaèdre régulier, suivant que l'on prolonge jusqu'à leur intersection totale les faces du cube, ou les faces tronquant les sommets, ou les faces tronquant les arêtes.

Les formes cristallines qui n'ont qu'un seul système de faces sont des formes *simples;* celles qui en possèdent plusieurs sont des formes *composées*. Suivant les caractères de symétrie du système cristallin au quel elle appartient, une forme simple est fermée ou ouverte.

Toutes les faces d'une forme simple sont identiques et ont la même valeur au point de vue de la symétrie; elles se trouvent à égale distance du centre du cristal et également inclinées par rapport aux axes de symétrie. Il suffit donc de fixer la position de l'une de ces faces par rapport aux plans et aux axes de symétrie, pour connaître celle de toutes les autres; un cristal quelconque se trouve déterminé lorsque l'on connaît l'inclinaison d'une seule face de chacun des systèmes de faces similaires dont il se compose.

Pour caractériser une face ou un plan, on rapporte sa position à un système convenablement choisi de coordonnées, en prenant comme origine le centre du cristal. Si les cristaux appartiennent à des types

ou systèmes cristallins ayant trois ou quatre plans de symétrie, il est tout indiqué d'adopter les plans de symétrie comme plans coordonnés, et comme axes coordonnés les axes de symétrie suivant lesquels ils se coupent.

Lorsque les trois plans de symétrie sont équivalents (comme dans le premier système, où ils sont tous trois plans principaux équivalents, ou comme dans le quatrième système, où ils sont tous trois plans secondaires indépendants), il n'y a aucun intérêt à choisir l'un de ces plans comme plan horizontal plutôt que l'autre. Dans ce cas, on oriente le cristal de façon à faire coïncider l'un des plans de symétrie avec l'horizon ; des deux autres plans verticaux, l'un sera placé perpendiculairement au plan du tableau, et l'autre en coïncidence avec lui.

Si le cristal offre un plan de symétrie principal (deuxième et troisième système), on le choisira comme plan coordonné horizontal, en s'arrangeant de façon que des deux ou trois autres plans de symétrie secondaires qui se trouveront ainsi verticaux, l'un tombe dans le plan du tableau. Pour le deuxième système, le troisième plan, équivalent au second, sera perpendiculaire au plan du tableau. Pour le troisième système, les deux plans de symétrie de même ordre que celui qui coïncide avec le tableau se trouveront en avant et en arrière, faisant des dièdres de 60° les uns avec les autres.

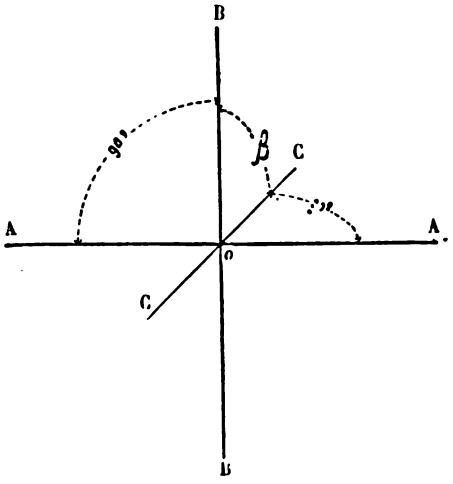


Fig. 20. — Axes du système monosymétrique.

Pour le cinquième système, monosymétrique, le plan unique de symétrie est pris comme l'un des plans coordonnés et placé verticalement d'arrière en avant. L'axe de symétrie A*o*A (fig. 20) est horizontal, dans le plan du tableau. Les deux autres plans coordonnés sont choisis, parmi les formes du système, de façon à se rapprocher le plus possible de la condition de perpendicularité, qui ne peut plus être réalisée en entier. Il est, en effet, facile de trouver, pour un cristal tel que celui de la figure 21, deux faces dont l'une est parallèle au plan unique de symétrie, et dont l'autre lui est perpendiculaire et coïncide avec le plan du tableau. Son intersection B*o*B avec le plan de symétrie est verticale.

Le troisième plan coordonné est incliné aux deux autres; il coupe le second suivant l'axe de symétrie CoC. Nous avons ainsi trois axes, dont l'un est horizontal, l'autre vertical, et dont le troisième, incliné à l'horizon, est perpendiculaire à l'axe de symétrie et incliné sur l'axe vertical.

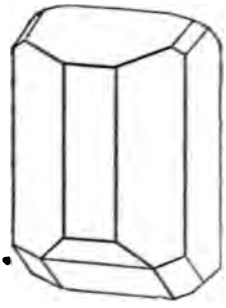


Fig. 21. — Cristal du cinquième système, orienté d'après les axes de la figure 20.

Enfin, pour le sixième système, nous pouvons choisir arbitrairement parmi les faces trois plans coordonnés, inclinés d'une façon quelconque et se coupant suivant trois axes inclinés les uns par rapport aux autres.

La face d'un cristal se trouve déterminée si l'on connaît ses trois paramètres, c'est-à-dire les distances de ses intersections avec les axes coordonnés au centre du cristal, distances comptées sur ces axes. Comme il ne s'agit pas de position absolue, mais seulement d'inclinaison, on peut donner à l'un des paramètres une valeur quelconque $a$ et exprimer les deux autres en fonction de $a$. Ainsi, en représentant une face par $a \,.\, ma \,.\, na$, on veut dire qu'elle coupe un des axes en $a$ et que $oa = a$, l'autre en $b$ et que $bo = ma$ et le troisième en $c$ et que $co = na$. On peut prendre $a = 1$, et le symbole de la face devient $1 \,.\, m \,.\, n$; $m$ et $n$ sont ce que l'on appelle les indices de la face. L'expérience apprend que pour toutes les formes d'un système les indices $m$ et $n$ sont toujours rationnels. C'est la loi de la rationalité des indices. En se fondant sur cette loi et sur les caractères de symétrie, on peut trouver par raisonnement toutes les formes possibles d'un système. Le nombre des formes ainsi prévues est toujours bien supérieur à la réalité ; car dans la nature les indices sont non-seulement rationnels depuis 0 jusqu'à $\infty$, mais se présentent avec des valeurs relativement simples. Il suffit de prendre comme point de départ ou comme forme primitive une face connue, dont on dérivera les autres, en modifiant les paramètres suivant les exigences et les limites de la loi de symétrie. Le choix de cette face ou forme primitive est arbitraire ; mais il convient de s'adresser à celle qui conduit aux lois de dérivation les moins compliquées et qui rappelle le mieux les caractères de symétrie du système.

Pour les 1er, 2e, 4e, 5e et 6e systèmes, on adopte généralement l'octaèdre construit sur les trois axes, et dont les sommets correspondent aux extrémités de ces axes. Pour le 3e système, la forme primitive est la double pyramide hexagonale, dont les 8 sommets représentent les 8 extrémités des axes.

Quelquefois on choisit, comme solide primitif, le prisme dont les faces sont parallèles aux plans coordonnés (cube, prisme droit à

base carrée, prisme hexagonal, prisme droit à base rectangle, prisme oblique symétrique, prisme oblique asymétrique).

Appliquons, comme exemples, les règles de dérivation aux principaux systèmes.

1er Système. *Cubique.* — A cause de l'équivalence des trois axes, les paramètres de la face octaédrique (fig. 22) ne peuvent être qu'égaux entre eux. Son symbole sera, par conséquent, $a \,.\, a \,.\, a$ ou par abréviation 0. Quelle que soit la valeur de $a$ variant de 0 à l'$\infty$, nous n'aurons que des polyèdres semblables, concentriques et de plus en plus volumineux.

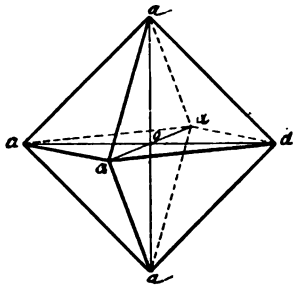


Fig. 22. — Octaèdre régulier.

Si pour l'un des axes nous changeons la valeur du paramètre $a$ en $ma$ ($m$ étant rationnel de 1 à $\infty$), la loi de symétrie et d'équivalence des axes exige que ce changement se reproduise sur les trois axes. La face octaédrique $a \,.\, a \,.\, a$ est ainsi remplacée par trois faces $ma \,.\, a \,.\, a$ qui constituent dans leur ensemble l'octaèdre pyramidé ou triakisoctaèdre de la figure 23, comme il est facile de le démontrer par une construction géométrique.

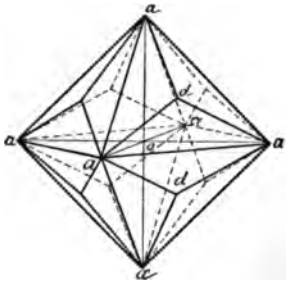


Fig. 23. — Triakisoctaèdre.

La figure 24 montre les trois faces AAB, dont les paramètres sont $a \,.\, a \,.\, ma$, et qui, par leurs intersections mu-

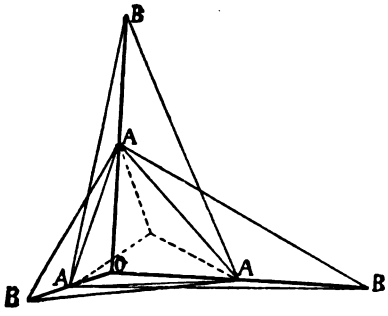


Fig. 24. — Construction du triakisoctaèdre dérivé de l'octaèdre régulier.

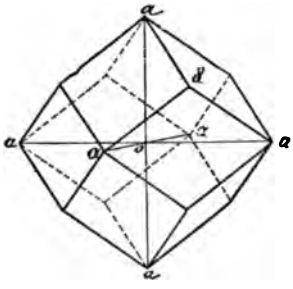


Fig. 25. — Dodécaèdre rhomboïdal.

tuelles, déterminent la pyramide triangulaire remplaçant la face de l'octaèdre correspondante au trièdre antéro-supérieur de droite.

Pour $m = \infty$, les faces adjacentes $ma \,.\, a \,.\, a$ de deux trièdres voisins se confondent, et l'on arrive à la forme de la figure 25, connue sous le nom de *dodécaèdre rhomboïdal.*

Entre $m=1$ qui donne l'octaèdre et $m=\infty$ qui conduit a caèdre rhomboïdal, on conçoit une infinité de triakisoctaèdres. E leur nombre est limité à des valeurs simples de $m$.

En changeant la valeur $a$ de deux des paramètres de l'octa $ma$ et $na$, la face nouvelle sera $a \,.\, ma \,.\, na$. C'est le cas le pl pliqué, car il renferme celui où l'on modifierait les trois par En effet, si nous écrivions $pa \,.\, ma \,.\, na$, comme il ne s'agit que ports et non de valeurs absolues, en divisant les trois longueur nous aurions

$$a \,.\, \frac{m}{p}\, a \,.\, \frac{n}{p}\, a,$$

formule qui se confond avec la première.

Envisageons l'un des trièdres formés par les plans coordonn une face qui coupe l'axe des $z$ à la distance $a$, l'axe des $x$ à tance $ma$, l'axe des $y$ à la distance $na$.

La symétrie du système exige la présence

d'une 2e face coupant

| | | |
|---|---|---|
| $z$ à la distance | | $a$, |
| $x$ | — | $na$, |
| $y$ | — | $ma$; |

d'une 3e face coupant

| | | |
|---|---|---|
| $x$ à la distance | | $a$, |
| $z$ | — | $ma$, |
| $y$ | — | $na$; |

d'une 4e face coupant

| | | |
|---|---|---|
| $x$ à la distance | | $a$, |
| $z$ | — | $na$, |
| $y$ | — | $ma$ |

d'une 5e face coupant

| | | |
|---|---|---|
| $y$ à la distance | | $a$, |
| $z$ | — | $ma$, |
| $x$ | — | $na$; |

et enfin d'une 6e face coupant

| | | |
|---|---|---|
| $y$ à la distance | | $a$, |
| $z$ | — | $na$, |
| $x$ | — | $ma$. |

Chaque face de l'octaèdre sera ainsi remplacée par six faces une pyramide. On démontre aisément, par une construction

trique, que la forme générale ainsi obtenue est celle de l'hexakisoctaèdre de la figure 26.

Dans le cas de $m = n$, deux des faces adjacentes d'une même pyramide

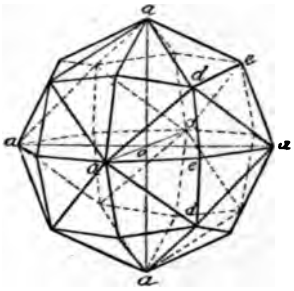


Fig. 26. — Hexakisoctaèdre.

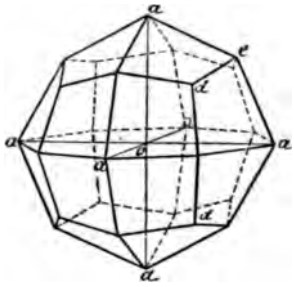


Fig. 27. — Ikositétraèdre.

substituée à la face octaédrique se confondent en un plan unique ; on obtient l'ikositétraèdre de la figure 27 : $a \,.\, ma \,.\, ma$.

La figure 28 montre la dérivation des trois faces de l'ikositétraèdre

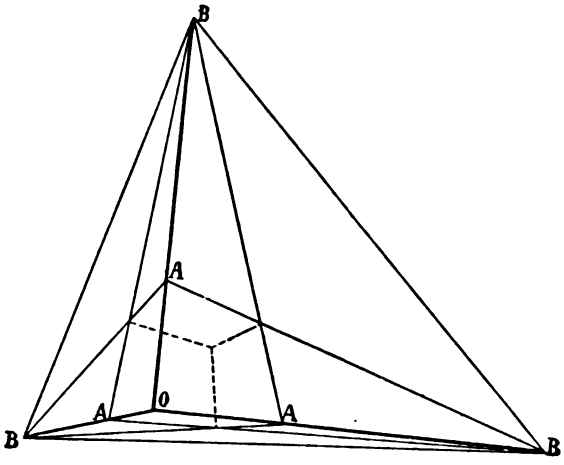



Fig. 28. — Construction de l'ikositétraèdre.

$a \,.\, ma \,.\, ma$ qui remplaçent la face de l'octaèdre dans le trièdre antéro-supérieur de droite. Les lignes ponctuées sont les arêtes subsistantes qui résultent de l'intersection mutuelle de ces trois faces.

Pour $m = \infty$, les faces adjacentes de deux pyramides placées dans deux trièdres voisins se confondent en un plan, et l'on passe au tétrakishexaèdre de la figure 29 : $a \,.\, \infty a \,.\, na$.

Nous pouvons encore poser simultanément $m = \infty$, $n = \infty$, condition qui réunit les deux cas précédents ($m = n$, $m = \infty$), et qui amène

la confusion, en un *seul* plan, de huit faces adjacentes de l'hexa taèdre, appartenant deux à deux au même côté d'un plan de sym

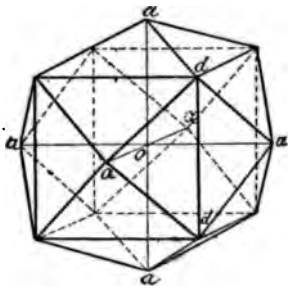


Fig. 29. — Tétrakishexaèdre.

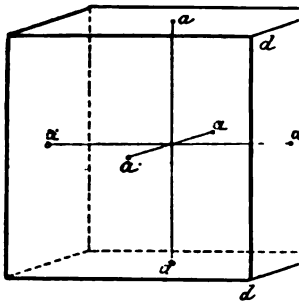


Fig. 30. — Cube.

Le solide résultant n'est autre que le cube dont les faces sont par aux plans de symétrie (fig. 30).

Nous avons ainsi parcouru toutes les formes simples, entières, c tibles avec les caractères de symétrie du 1er système.

La forme $a \,.\, ma \,.\, na$ les comprend toutes.

On a en effet :

$$\left\{\begin{array}{l} m=1,\ n=1, \\ a \,.\, a \,.\, a, \end{array}\right. \quad \text{octaèdre régulier.}$$

$$\left\{\begin{array}{l} m=\infty,\ n=\infty, \\ a, \infty a \,.\, \infty a, \end{array}\right. \quad \text{cube.}$$

$$\left\{\begin{array}{l} m=n, \\ a \,.\, ma \,.\, ma, \end{array}\right. \quad \text{ikositétraèdres.}$$

$$\left\{\begin{array}{l} m=1, \\ a \,.\, a \,.\, na, \end{array}\right. \quad \text{triakisoctaèdres}$$

$$\left\{\begin{array}{l} m=1,\ n=\infty, \\ a \,.\, a \,.\, \infty\, a, \end{array}\right. \quad \text{dodécaèdre rhomboïdal.}$$

$$\left\{\begin{array}{l} m=\infty\ n \quad \text{quelconque} > 1 < \infty, \\ a \,.\, \infty a \,.\, na, \end{array}\right. \quad \text{tétrakishexaèdres.}$$

2e Système. *Tétragonal.* — Dans le 2e système, l'octaèdre p (fig. 31) a pour symbole $a \,.\, b \,.\, b$. Le paramètre $a$, qui se rapp l'axe principal, est indépendant des deux autres et peut rester co lorsqu'on change ceux-ci, en modifiant l'inclinaison de la face s plans de symétrie ; mais les deux axes horizontaux étant équiv toute modification introduite pour l'un doit se reproduire pour l'

Il en résulte que si, en conservant à $a$ sa valeur, nous

des paramètres $b$, en lui donnant la valeur $mb$ ($m > 1$ et rationnel), cette transformation devra avoir lieu également pour l'autre paramètre ; au lieu d'une face $a . b . b$, nous aurons deux faces $a . b . mb$. L'octaèdre se trouve ainsi converti en une double pyramide octogonale (fig. 32), $m$ pouvant varier de 1 à $\infty$ en gardant des valeurs rationnelles.

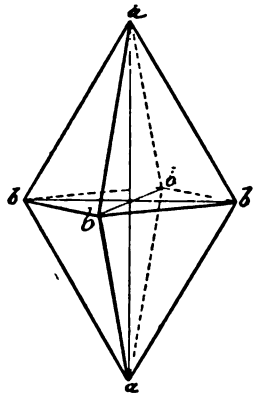


Fig. 31. — Octaèdre tétragonal.

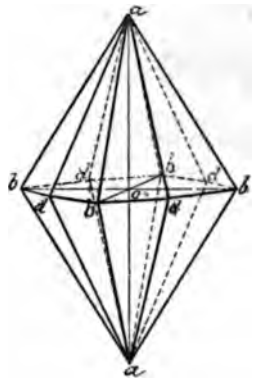


Fig. 32. — Double pyramide octogonale.

Pour une valeur déterminée du paramètre $a$ de l'axe principal, nous avons ainsi une série de doubles pyramides ditétragonales, formées par des triangles scalènes, adossées par leur base, et comprises dans la formule générale

$$a . b . mb$$

($m$ variant de 1 à $\infty$).

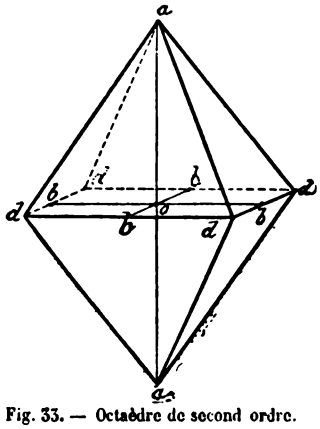


Fig. 33. — Octaèdre de second ordre.

Pour $m = 1$, les deux faces adjacentes d'une même pyramide qui correspondent au même trièdre se confondent. On retourne à l'octaèdre primitif.

Pour $m = \infty$, ce sont les deux faces adjacentes d'une même pyramide, correspondant à deux trièdres voisins (antéro-supérieurs, antéro-inférieurs, postéro-supérieurs, postéro-inférieurs), qui viennent se réunir : ce qui nous conduit à un octaèdre semblable au premier, mais autrement placé par rapport aux axes. En effet (fig. 33), dans le premier, les axes horizontaux passent par les sommets ; dans le second, l'axe principal passe toujours par les deux sommets de la double pyramide octaédrique, mais les axes secondaires aboutissent au milieu des arêtes de la base commune.

La valeur de $a$ peut varier à son tour de 0 jusqu'à $\infty$, les paramètres $b$ et $mb$ des axes horizontaux restant constants. De là résulte une

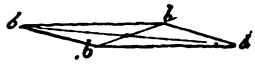
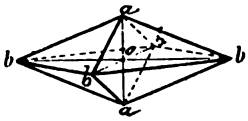


Fig. 34. — Base de l'octaèdre de premier ordre.



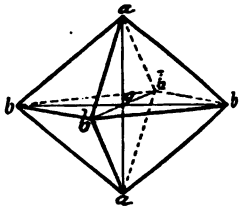


Fig. 35 et 36. — Octaèdres de premier ordre.

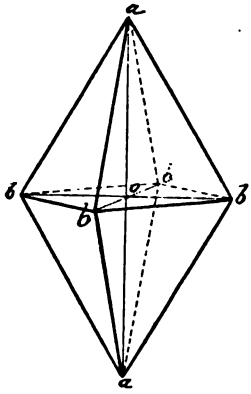


Fig. 37. — Octaèdre de premier ordre.

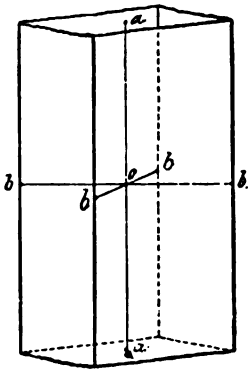


Fig. 38. — Prisme à base carrée de premier ordre.

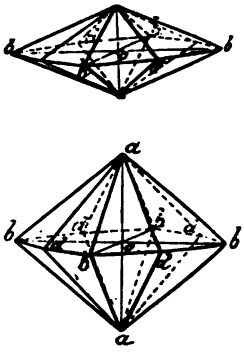


Fig. 39 et 40. — Doubles pyramides octogonales.

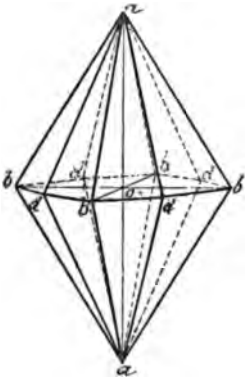


Fig. 41. — Double pyramide octogonale.

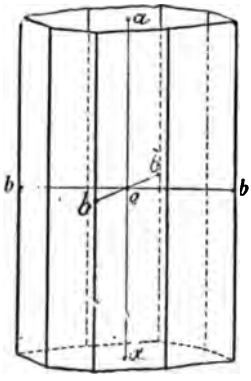


Fig. 42. — Prisme octogonal à huit faces.

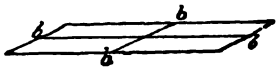


Fig. 43. — Base de l'octaèdre de second ordre.

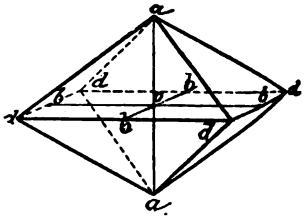


Fig. 44. — Octaèdre de second ordre.

série de doubles pyramides tétragonales ou ditétragonales (suivant que $m = 1$ ou $= \infty$, ou $m > 1 < \infty$). Cette série est représentée par les figures 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45 et 46.

Elle commence par la base commune de la double pyramide (pour $a=0$), et finit au prisme ouvert à base carrée ($m=1$,) ou au prisme

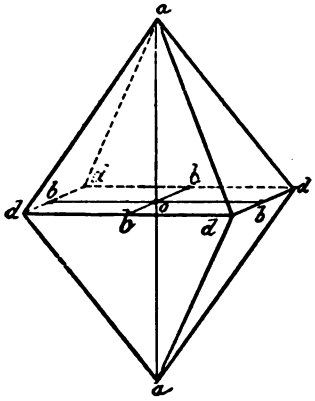


Fig. 45. — Octaèdre de second ordre.

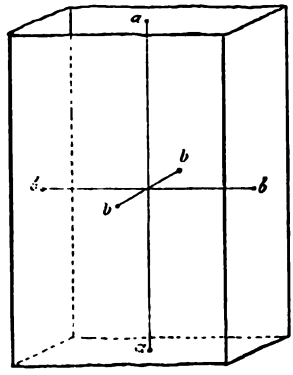


Fig. 46. — Prisme tétragonal du second ordre.

ouvert à base octogone ($m>1<\infty$), pour $a=\infty$; car, dans ce cas, deux faces adjacentes appartenant aux deux pyramides se confondent.

Toutes les formes entières et simples du système sont donc comprises dans une table à deux entrées. Les lignes horizontales renferment les solides pour lesquels $mb$ et $b$ ne varient pas, tandis que $a$ varie de 0 à $\infty$. Les lignes verticales comprennent les formes pour lesquelles $a$ garde la même valeur, tandis que $m$ change de 1 à $\infty$.

On a ainsi :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $0a.b.b$ | | $a.b.b$ | $\infty a.b.b$ |
| $0a.mb.b$ | $a>0$ | $a.mb.b.$ | $\infty a.mb.b$ |
| $(m>1<\infty)$ | $a<\infty$ | $(m>1<\infty)$ | $(m>1<\infty)$ |
| $0a.\infty b.b$ | | $a.\infty b.b$ | $\infty a.\infty b.b$ |

3° Système. *Hexagonal.* — Bien qu'il existe quatre axes de symétrie, dont l'un est principal et dont les trois autres sont équivalents entre eux, il est inutile de définir une face par quatre paramètres. Il suffit de connaître celui de l'axe principal et ceux correspondant à deux axes voisins; le quatrième paramètre peut se déduire de ces données par le calcul.

La forme primitive est une double pyramide à 6 faces triangulaires, avec une base commune; son symbole est $a.b.b$ (fig. 47).

La forme la plus générale est, comme dans le système tétragonal, $a.b.mb$ ($m$ rationnel $>1$). Elle représente une double pyramide à 12 faces triangulaires (fig. 48).

Pour une valeur de $m=2$, comme il est facile de le voir, les faces deviennent deux à deux perpendiculaires à l'un des trois axes secondaires de symétrie; deux faces adjacentes d'une même pyramide, appar-

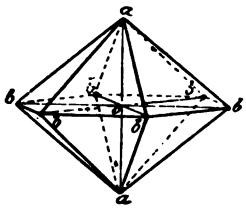


Fig. 47. — Double pyramide à 6 faces de premier ordre.

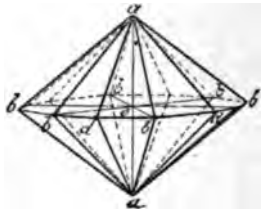


Fig. 48. — Double pyramide à 12 faces.

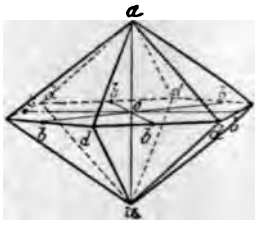


Fig. 49. — Double pyramide à 6 faces de second ordre.

tenant à des trièdres voisins, se confondent en un plan. La double pyramide à 12 faces se change en une double pyramide à 6 faces, de second ordre (fig. 49), semblable à la première; les arêtes de la base sont coupées par leur milieu par les axes secondaires, tandis que les sommets de la base de la forme primitive correspondent aux extrémités des axes.

Les valeurs possibles de $m$ sont donc comprises entre 1 et 2.

Pour une même valeur de $a$, toutes les formes sont représentées par $a.b.mb$ ($m=1$, $m>1$ et $<2$, $m=2$). $m=1$ donne la double pyramide hexagonale primitive; $m>1<2$ donne les doubles pyramides dihexagonales; $m=2$ donne la double pyramide hexagonale de second ordre.

Avec les variations de $a$ depuis 0 jusqu'à l'$\infty$, nous obtenons: 1° pour $a=0$, les bases des doubles pyramides correspondantes (fig. 50)

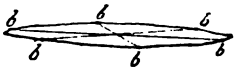


Fig. 50. — Base des pyramides hexagonales et dihexagonales de premier ordre.

(hexagonales ou dihexagonales, suivant que $m=1=2$ ou $>1<2$); 2° pour $a>0<\infty$, nous obtenons une série de doubles pyramides hexagonales ou dihexagonales (fig. 47 et 48, 51 et 52); 3° pour $a=\infty$, deux faces adjacentes situées l'une au-dessus, l'autre au-dessous du plan de symétrie principal, se confondent en une face verticale; les doubles pyramides se changent en un prisme ouvert hexagonal de 1er ordre pour $m=1$, hexagonal de 2e ordre pour $m=2$, dihexagonal pour $m>1<2$ (fig. 53, 54 et 55).

La table suivante, à deux entrées, réunit l'ensemble de toutes les formes entières et simples qui sont possibles dans le système hexagonal :

| | | |
|---|---|---|
| $0a.b.b$ | $0a.b.mb\ (m>1<2)$ | $0a.b.2b$ |
| $\begin{cases} na.b.b \\ n<1 \end{cases}$ | $\begin{cases} na.b.mb & — \\ n<1 & — \end{cases}$ | $\begin{matrix} na.b.2b \\ n<1 \end{matrix}$ |
| $a.b.b$ | $a.b.mb$ — | $a.b.2b$ |
| $\begin{cases} pa.b.b \\ p>1 \end{cases}$ | $\begin{matrix} pa.b.mb & — \\ p>1 & — \end{matrix}$ | $\begin{cases} pa.b.2b \\ p>1 \end{cases}$ |
| $\infty a.b.b$ | $\infty a.b.mb$ — | $\infty a.b.2b$ |

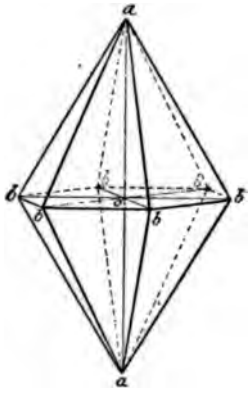


Fig. 51. — Double pyramide hexagonale de premier ordre.

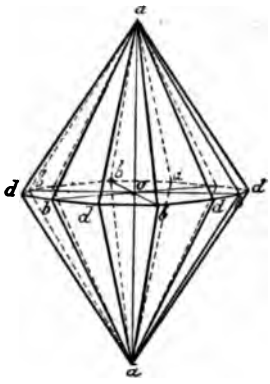


Fig. 52. — Double pyramide dihexagonale.

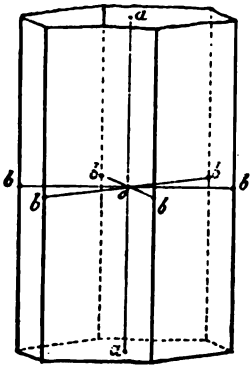


Fig. 53. — Prisme hexagonal de premier ordre.

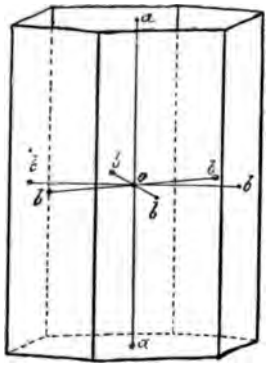


Fig. 54. — Prisme hexagonal de second ordre.

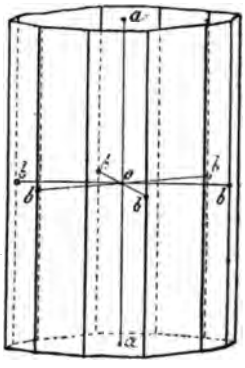


Fig. 55. — Prisme dihexagonal.

4e Système. *Rhombique.* — Les trois axes et plans de symétrie rectangulaires ayant une indépendance parfaite les uns vis-à-vis des

autres, le choix de l'axe vertical est tout à fait arbitraire. Ce choix étant fait par une orientation convenable du cristal, on peut convenir de placer dans le plan du tableau l'axe horizontal le plus long et d'arrière en avant l'axe horizontal le plus court. Soient, pour une face choisie comme forme

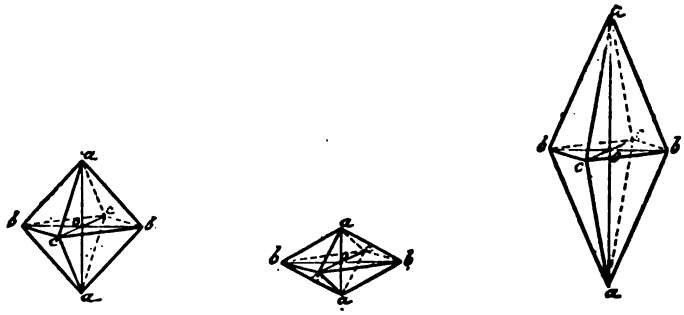


Fig. 56. Fig. 57. Fig. 58.

Octaèdres à base rhombique.

primitive, $a$ le paramètre de l'axe vertical, $b$ le paramètre de l'axe horizontal du plan du tableau, $c$ le paramètre de l'axe horizontal le plus court, pendiculaire au plan du tableau.

Le symbole de cette face est $a \,.\, b \,.\, c$; il conduit à l'octaèdre à base rhombique (fig. 56, 57 et 58).

En conservant $a$ et $b$ constants, nous pouvons donner à $c$ les valeurs $mc$ ($m=1$, $m>1$, $m=\infty$); nous formons ainsi une série d'octaèdres, qui ont pour limite une forme ouverte. En effet, pour $m=\infty$, deux faces adjacentes de l'octaèdre, situées du même côté du plan hori-

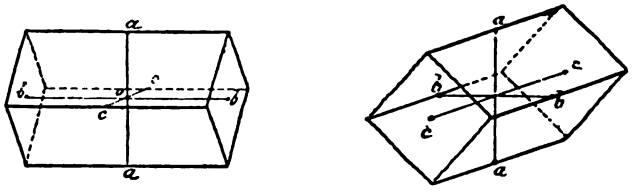


Fig. 59. — Dôme.
$a \,.\, \infty b \,.\, c$

Fig. 60. — Dôme.
$a \,.\, b \,.\, \infty c$

zontal, se confondent, et celui-ci se convertit en une forme ouverte dont les figures 59 et 60 donnent une idée : forme que l'on appelle *dôme*.

Soient $a$ et $c$ constants, donnons à $b$ les valeurs $mb$ ($m=1$, $m>1$, $m=\infty$); nous reproduirons, par ces modifications opérées sur les paramètres de l'axe horizontal le plus long, une série analogue à la précédente.

Écrivons les symboles de ces deux séries à droite et à gauche du symbole de la forme primitive, nous aurons :

$$a.c.\infty b \qquad \underset{m>1<\infty}{a.c.mb} \qquad a.b.c \qquad \underset{m>1<\infty}{a.b.mc} \qquad a.b.\infty c$$

A chacune des formes ainsi déterminées correspondent deux séries, dont on obtient les termes en donnant à $a$ des valeurs variant de $a$ à 0 et de $a$ à l'$\infty$.

En disposant ces deux séries en lignes verticales au-dessus et au-dessous du terme correspondant de la ligne horizontale précédente, on a :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $0a.c.\infty b$ | $0a.c.mb$ | $0a.b.c$ | $0a.b.mc$ | $0a.b.\infty c$ |
| $\left\{\begin{matrix} na.c.\infty b \\ (n<1) \end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix} na.c.mb \\ (n<1) \end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix} na.b.c \\ n<1 \end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix} na.b.mc \\ n<1 \end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix} na.b.\infty c \\ n<1 \end{matrix}\right.$ |
| $a.c.\infty b$ | $a.c.mb$ | $a.b.c$ | $a.b.mc$ | $a.b.\infty c$ |
| $\left\{\begin{matrix} na.c.\infty b \\ (n>1) \end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix} na.c.mb \\ n>1 \end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix} na.b.c \\ n>1 \end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix} na.b.mc \\ n>1 \end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix} na.b.\infty c \\ n>1 \end{matrix}\right.$ |
| $\infty a.c.\infty b$ | $\infty a.c.mb$ | $\infty a.b.c$ | $\infty a.b.mc$ | $\infty a.b.\infty c$ |

D'après cela, les formes simples possibles sont :

1° Pyramides rhombiques (fig. 56, 57 et 58) ;

2° Dômes à section perpendiculaire au petit axe horizontal (fig. 60) ;

3° Dômes à section perpendiculaire au grand axe horizontal (fig. 59) ;

4° Base ($0a.c.mb$ ou $0a.mc.b$) (fig. 61) ;

Fig. 61. — Base.

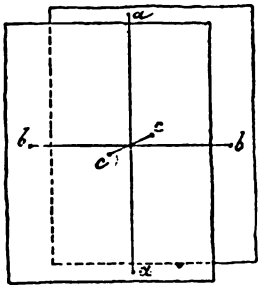


Fig. 62. — Paire de faces. $\infty a.\infty b.c$

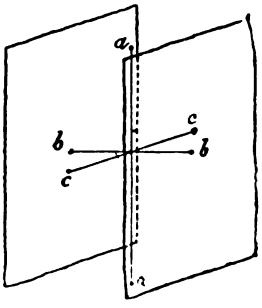


Fig. 63. — Paire de faces. $\infty a.b.c$

5° Une paire de faces verticales, parallèles à l'un ou à l'autre axe horizontal : c'est la forme en laquelle se convertissent les dômes $a.o.\infty c$ ou $\infty b.a.c$, lorsque $a$ devient $\infty a$ (fig. 62 et 63) ;

6° Le prisme droit rhombique ($\infty a.mb.c$ ou $\infty a.b.mc$ ou $\infty a.b.c$) (fig. 64).

7° Deux systèmes de lignes horizontales, parallèles à l'axe $b$ ou à l'axe $c$, correspondant aux symboles $0a.\infty b.c$ ou $0a.b.\infty c$ (fig. 65).

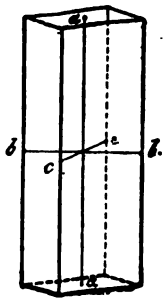


Fig. 64. — Prisme droit rhombique. $\infty a.b.c$

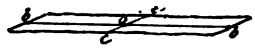


Fig. 65. — $0a.\infty b.c$ ou $0a.c.\infty b$

5° Système. *Monosymétrique.* — Dans ce système, les plans coordonnés sont :

1° Le plan unique de symétrie vertical et perpendiculaire au plan du tableau ;

2° Un second plan vertical perpendiculaire au premier ;

3° Un plan perpendiculaire au plan de symétrie et incliné à l'horizon.

Les trois axes d'intersection sont l'un vertical, l'autre horizontal, le troisième perpendiculaire à l'axe horizontal, mais incliné sur l'axe vertical. Ces deux derniers axes sont compris dans le troisième plan. Il est donc nécessaire d'indiquer la valeur $\beta$ de l'angle que fait l'axe incliné sur l'axe vertical (fig. 66).

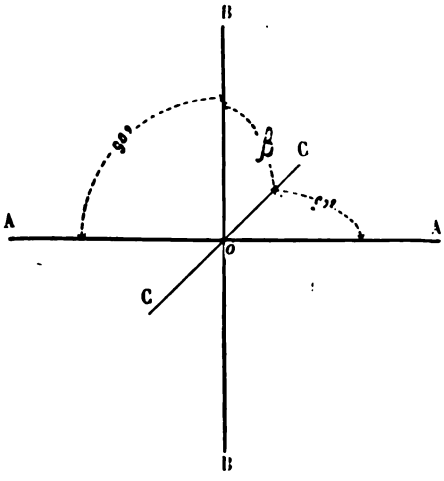



Fig. 66. — Axes du 5e système.

Si nous considérons une face dont les paramètres sont $a.b.c$, l'existence d'un seul et unique plan de symétrie n'exige pas sa reproduction dans les huit trièdres supérieurs et inférieurs, mais seulement dans deux trièdres supérieurs adjacents situés à droite et à gauche du plan de symétrie, et deux trièdres inférieurs adjacents entre eux et opposés aux premiers.

Le symbole ne représente donc pas un octaèdre complet, mais un demi-octaèdre ou deux demi-octaèdres indépendants, qui peuvent se trouver isolément comme facettes dans les formes composées. En d'autres termes, les formes simples du système monosymétrique ne constituent généralement que des formes ouvertes ou des demi-formes fermées, et ne se rencontrent qu'en combinaison entre elles de manière à limiter l'espace par des faces. Il faut, en effet, au moins trois paires de faces parallèles deux à deux pour produire une forme fermée.

Avec cette restriction, nous pouvons dériver les demi-formes monosymétriques de la même façon que celles du 4e système, et le tableau qui les groupera sera le même. Au lieu de diviser les axes horizontaux en axe long et axe court, nous les distinguerons par les noms d'axe horizontal et d'axe incliné.

$a$ représente le paramètre de l'axe vertical.

$b$ représente le paramètre de l'axe horizontal.

$c$ représente le paramètre de l'axe incliné sous un angle $\beta$.

$\infty a \,.\, b \,.\, \infty c$ est une face parallèle au plan de symétrie.

$\infty a \,.\, c \,.\, \infty b$ est une paire de faces verticales perpendiculaires au plan de symétrie.

$0a \,.\, b \,.\, c$ est la base.

$\left.\begin{array}{l} na \,.\, c \,.\, \infty b \\ na \,.\, b \,.\, \infty c \end{array}\right\}$ sont deux demi-dômes.

$\infty a \,.\, b \,.\, c$ représente un demi-prisme, c'est-à-dire deux faces parallèles.

6e Système. *Asymétrique.* — Les cristaux du 6e type n'ayant pas de plan de symètrie, le choix des axes est tout à fait arbitraire. On prendra, dans le cristal envisagé, trois faces qui se coupent, les lignes d'intersection formeront les axes. Une face quelconque dont les paramètres sont $a \,.\, b \,.\, c$ par rapport à ces axes, ne se reproduit nécessairement qu'une fois, parallèlement à la première et à égale distance du centre de figure. Le 6e système ne comprend donc comme formes simples que des paires de faces parallèles, et il faut au moins trois de ces paires ou trois formes simples pour constituer un polyèdre clos.

### De l'hémiédrie. — Cristaux hémiédriques.

Les formes simples d'un système apparaissant indépendamment les unes des autres. En variant les conditions extérieures qui président à la cristallisation, on voit la même substance adopter tantôt l'une, tantôt l'autre forme du système, ou en présenter plusieurs en combinaison. Pour ne citer qu'un exemple, on peut obtenir l'alun en octaèdres réguliers ou en cubes, suivant que la cristallisation a lieu dans une liqueur neutre ou dans une solution basique (contenant un excès d'alumine). Il arrive

aussi fréquemment que la moitié des faces d'une forme simple se développe seule aux dépens de l'autre moitié, qui fait alors entièrement défaut dans le cristal.

Ce phénomène (développement d'une moitié des faces d'une forme simple et complète, à l'exclusion de l'autre moitié) obéit à certaines lois et a reçu le nom d'*hémiédrie*.

Supposons la forme entière centrée par rapport au point d'intersection des axes de symétrie; les faces hémiédriques coupent les deux parties d'un axe de symétrie à égales distances du centre et en nombre égal; de plus les inclinaisons de ces faces entre elles et sur l'axe sont les mêmes de chaque côté du centre.

Si deux ou trois axes de symétrie sont équivalents, cette similitude doit se retrouver non-seulement pour les deux extrémités d'un même axe, mais pour toutes les extrémités des axes équivalents.

L'hémiédrie n'est donc possible que pour les formes possédant au moins un axe principal de symétrie, c'est-à-dire pour lesquelles il y a au moins quatre faces équivalentes; leur élimination par moitié en laissera deux placées aux extrémités d'un même axe. Le sixième système n'a pas d'hémiédrie.

### Hémiédrie dans le système régulier.

Le développement exclusif de quatre faces alternantes et non adjacentes de l'octaèdre régulier conduit, pour chaque système de quatre faces, à un tétraèdre régulier (fig. 67 et 68). Les deux tétraèdres ainsi formés,

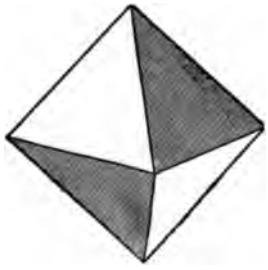


Fig. 67. — Octaèdre. Les faces ombrées indiquent celles qui disparaissent.

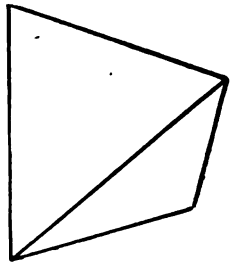


Fig. 68. — Tétraèdre résultant de la disparition des faces ombrées de la figure 67.

placés dans leur position d'origine, sont disposés l'un par rapport à l'autre de façon qu'il suffise de tourner l'un d'eux de 90° autour d'un axe de symétrie pour les superposer. Le cube ne peut pas fournir de forme hémiédrique. Il en est de même du dodécaèdre rhomboïdal.

L'ikositétraèdre, par le développement de quatre systèmes de trois faces,

correspondants aux faces octaédriques, donne une forme hémiédrique

Fig. 69. — Ikositétraèdre. Les faces ombrées indiquent celles qui disparaissent.

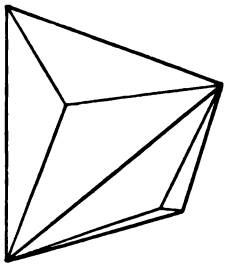


Fig. 70. — Triakistétraèdre résultant de la disparition des faces ombrées de la figure 69.

qui ressemble à un tétraèdre pyramidé (triakistétraèdre) (fig. 69 et 70).

Dans les mêmes conditions le triakisoctaèdre engendre un solide à

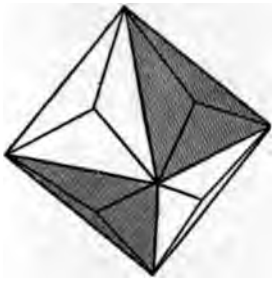


Fig. 71. — Triakisoctaèdre. Les faces ombrées indiquent celles qui disparaissent.

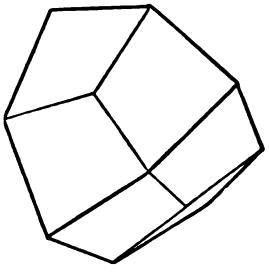


Fig. 72. — Dodécaèdre deltoïdal résultant de la disparition des faces ombrées de la figure 71.

douze faces deltoïdes, connu sous le nom de *dodécaèdre deltoïdal* (fig. 71 et 72).

L'hexakisoctaèdre, par le développement alternatif de quatre systèmes

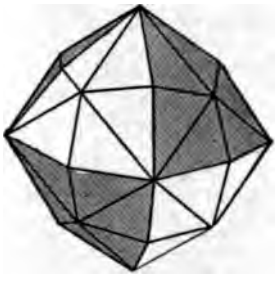


Fig. 73. — Hexakisoctaèdre. Les faces ombrées indiquent celles qui disparaissent.

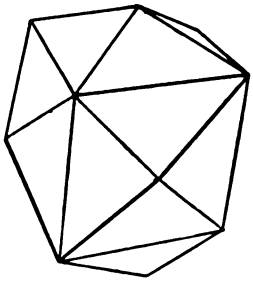


Fig. 74. — Hexakistétraèdre résultant de la disparition des faces ombrées de la figure 73.

opposés de six faces, correspondants aux faces octaédriques, produit un solide à vingt-quatre faces connu sous le nom d'*hexakistétraèdre* (fig. 73 et 74).

Le tétrakishexaèdre conduit à une hémiédrie spéciale par le développement alternatif de deux faces opposées de la pyramide quadrangulaire

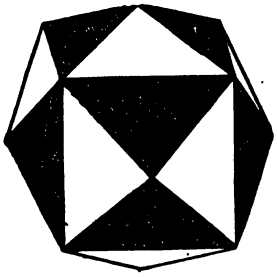


Fig. 75. — Tétrakishexaèdre. Les faces ombrées indiquent celles qui disparaissent.

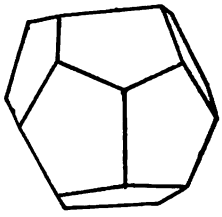


Fig. 76. — Dodécaèdre pentagonal résultant de la disparition des faces ombrées de la figure 75.

qui correspond aux faces du cube. On arrive ainsi au dodécaèdre pentagonal (fig. 75 et 76).

Si dans l'hexakisoctaèdre on agit de même sur des systèmes de deux

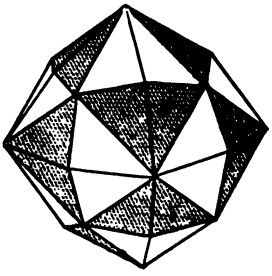


Fig. 77. — Hexakisoctaèdre. Les faces ombrées indiquent celles qui disparaissent.

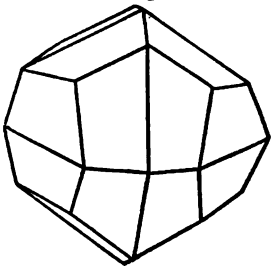


Fig. 78. — Diakisdodécaèdre résultant de la disparition des faces ombrées de la figure 77.

faces adjacentes qui occupent la place des faces correspondantes du tétrakishexaèdre, on arrive au diakisdodécaèdre (fig. 77 et 78), ou dodécaèdre pentagonal dont chaque face est pliée en deux.

Enfin l'hexakisoctaèdre, par le développement de vingt-quatre de ses

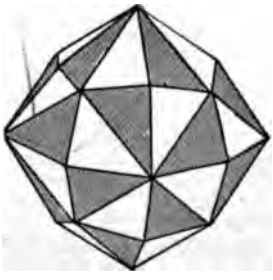


Fig. 79. — Hexakisoctaèdre. Les faces ombrées indiquent celles qui disparaissent.

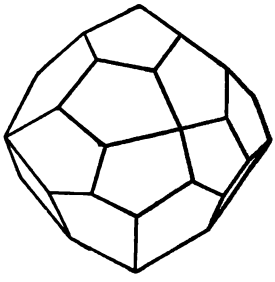


Fig. 80. — Pentagone ikositétraèdre résultant de la disparition des faces ombrées de la figure 79.

faces alternantes et opposées au sommet, donne un solide fermé à vingt-quatre faces pentagonales, le pentagone ikositétraèdre (fig. 79 et

Tout autre choix de systèmes alternes de faces dans l'hexakisoctaèdre ne peut conduire à des formes hémiédriques. Les solides résultant du

Fig. 81. — Hexakisoctaèdre.

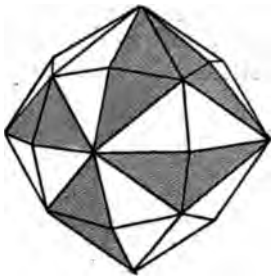


Fig. 82. — Hexakisoctaèdre.

développement des faces non ombrées des figures 81 et 82 ne remplissent pas les conditions posées plus haut, comme il est facile de s'en rendre compte.

### Hémiédrie dans les autres systèmes.

Il serait trop long de parler ici de tous les cas d'hémiédrie dans chaque système, comme nous l'avons fait pour le premier. Nous nous contenterons de signaler encore l'hémiédrie rhomboédrique du 3e système, à cause de sa fréquence et de son importance ; pour le reste nous renvoyons aux ouvrages spéciaux de cristallographie.

Prenons l'une quelconque des doubles pyramides hexagonales

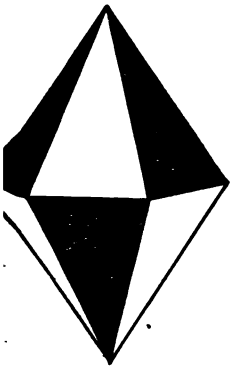


Fig. 83. — Double pyramide à six faces. Les faces ombrées indiquent celles qui disparaissent.

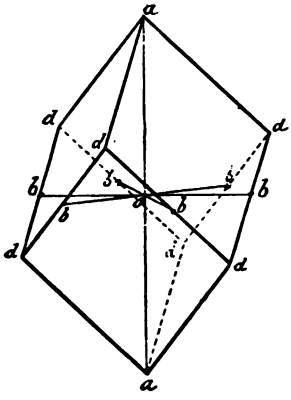



Fig. 84. — Rhomboèdre aigu formé par la disparition des faces ombrées d'un solide analogue à celui la figure 83.

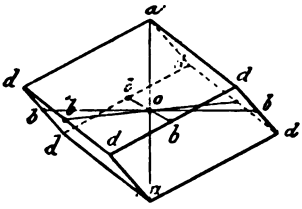



Fig. 85. — Rhomboèdre obtus formé par la disparition des faces ombrées d'un solide analogue à celui de la figure 83.

$ma\,.\,b\,.\,c$ du système ($m' > 0 < \infty$) et développons six des faces alternantes et opposées au sommet (non adjacentes) (fig. 83) ; le solide

résultant de l'intersection de ces faces, avec disparition des six autre sera un rhomboèdre, plus ou moins aigu, suivant que *m* tend vers l'c ou vers 0 (fig. 84 et 85).

En développant, dans la double pyramide bihexagonale, les paires faces alternantes qui correspondent aux faces choisies plus haut dans

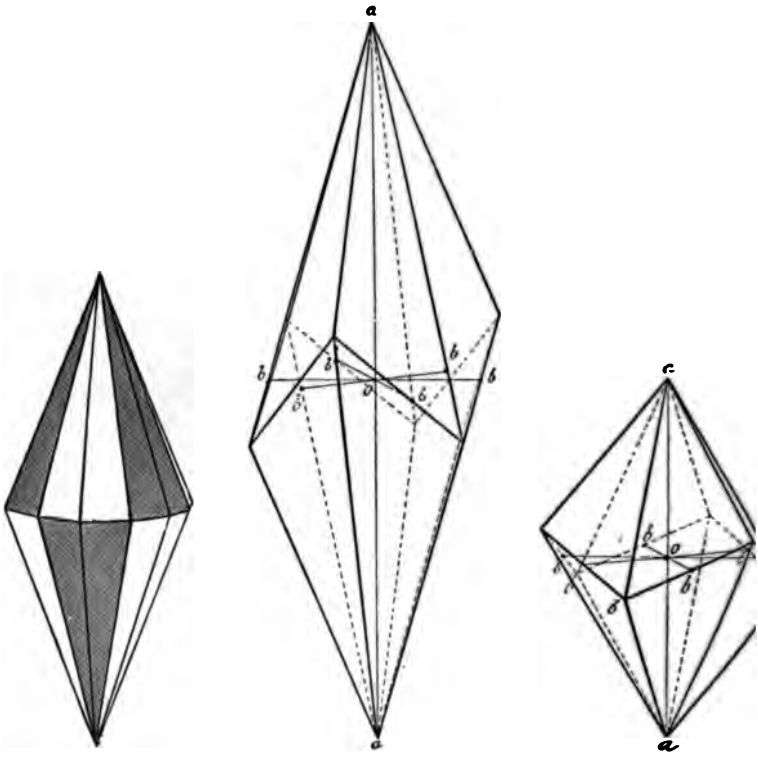



Fig. 86. — Double pyramide dihexagonale avec faces ombrées destinées à disparaître.

Fig. 87. — Skalénoèdre.

Fig. 88. — Skalénoèdre.

double pyramide hexagonale, on obtient, au lieu des rhomboèdres, solides connus sous le nom de *skalénoèdres* (fig. 86, 87 et 88.)

Les formes hémiédriques d'un système, comme les formes complè peuvent se trouver réunies dans un même cristal.

L'hémiédrie se reconnaît toujours au caractère suivant : Toute qui n'a pas de face parallèle correspondante située de l'autre côté centre de figure est une face hémiédrique.

**Relations des formes cristallines avec les caractères physiques.**

Les caractères de symétrie qui nous ont servi à classer les formes cristallines, n'ont pas seulement une importance géométrique, ils déterminent aussi les propriétés physiques du solide auquel ils appartiennent. La cohésion, la dureté, le mode de propagation de la lumière et de la chaleur sont en relation avec ces caractères.

Des considérations purement mathématiques conduisent à ce résultat, que les solides offrant trois axes de symétrie rectangulaires équivalents ont leur minimum ou leur maximum de cohésion parallèles à ces axes. Dans le premier cas le clivage se fait suivant les faces du cube; dans le second il peut avoir lieu suivant les faces de l'octaèdre ou celles du dodécaèdre rhomboïdal. C'est en effet ce que l'expérience confirme.

Un solide à trois plans de symétrie rectangulaires équivalents doit se comporter au point de vue du mode de propagation des ondes lumineuses ou calorifiques comme un milieu homogène isotrope. Cette conséquence s'accorde encore avec les faits.

Il en est de même pour tous les autres systèmes : c'est-à-dire qu'en nous appuyant uniquement sur les caractères de symétrie d'un cristal nous pouvons calculer et prévoir d'avance les phénomènes optiques et autres réalisables par l'expérience.

Réciproquement, l'apparition de tel ou tel phénomène physique permet de déterminer le caractère de symétrie du cristal et le système auquel il appartient, lorsque les mesures d'angles ne sont pas praticables.

**Principes généraux sur lesquels repose la détermination d'un cristal.**

Le système auquel appartient un cristal, les formes simples qui le constituent et par conséquent les valeurs relatives des paramètres de chaque face, ainsi que l'inclinaison des axes de symétrie, si ceux-ci ne sont pas rectangulaires, constituent des caractéristiques importantes pour le corps solide formant la substance du cristal. Il importe donc de pouvoir établir ces données avec autant de précision que pour toute autre propriété physique. Un semblable travail exige généralement, pour chaque cas particulier, une série d'opérations minutieuses et auxquelles il convient d'être préalablement exercé. Nous renvoyons pour les détails et les calculs des résultats aux traités de cristallographie; notre but ici n'est que de fournir une idée approchée de la méthode.

Étant donné un cristal suffisamment gros et assez régulièrement développé pour qu'il puisse se prêter à l'examen, on commence par déter-

miner son système et les formes simples accusées par les faces. L'habitude et la pratique permettent d'arriver à une solution provisoire de la question par la seule inspection du polyèdre.

Il ne faut jamais oublier que l'apparence peut être souvent trompeuse et conduire à des erreurs sur le type auquel le cristal se rattache.

On rencontre souvent des formes octaédriques se rapprochant tellement de l'octaèdre régulier, qu'on est tenté de les ranger dans le système régulier; un examen plus approfondi permet d'écarter cette cause de confusion.

C'est ici surtout que l'étude des propriétés optiques est d'un secours précieux; car la mesure des angles donne quelquefois des résultats prêtant à l'équivoque.

On comprend, en effet, que dans les systèmes tétragonal et rhomboïdal, à trois axes rectangulaires, il puisse exister des formes limites, pour lesquelles les trois axes sont égaux et qui simuleront exactement les formes correspondantes du système régulier. Dans ce cas, les propriétés physiques seules sont susceptibles de fournir des indications certaines.

On examinera donc le cristal au moyen d'un appareil de polarisation, composé d'un réflecteur qui renvoie verticalement les rayons des nuées vers un prisme de Nicol placé entre deux lentilles convergentes. Les rayons lumineux traversent le cristal disposé sur une plaque en verre, que l'on peut tourner autour d'un axe vertical, et sont enfin analysés au moyen d'un second Nicol. L'observation est répétée avec toutes les paires de faces accessibles à l'investigation; au besoin on taille ou on use des faces parallèles suivant des directions déterminées. Si les résultats concordent avec les conclusions admises précédemment, et si l'on ne rencontre pas d'axes optiques qui soient en opposition avec elles, on pourra procéder en connaissance de cause à la mesure des angles dièdres.

La détermination des paramètres exige dans chaque système la mesure d'un nombre spécial de dièdres :

1 pour les systèmes hexagonal et tétragonal :
2 pour le système rhombique ;
3 pour le système monosymétrique ;
5 pour le système asymétrique.

Outre ces données fondamentales et nécessaires, on en déterminera d'autres, qui serviront de contrôle, et permettront de comparer les résultats du calcul à ceux de l'expérience.

La mesure des dièdres s'effectue au moyen d'appareils connus sous le nom de *goniomètres*. Le goniomètre le plus simple, mais le moins précis et dont l'usage n'est appliquable qu'aux gros cristaux, est formé de deux règles dont l'une peut tourner autour d'un axe perpendiculaire

au plan des règles, sur un cadran centré en un point correspondant au centre de rotation. On engage le cristal entre les deux branches postérieures, les plus courtes, de manière à appliquer celles-ci aussi exactement que possible sur les deux faces dont on veut mesurer l'angle dièdre; l'écartement angulaire des deux longues branches donne l'angle cherché.

Wollaston a le premier imaginé, pour la mesure des angles des cristaux, un appareil fondé sur les lois de la réflexion. Les goniomètres à réflexion employés aujourd'hui sont tous basés sur le même principe.

Si, par la rotation d'un cristal autour de l'une de ses arêtes, on fait coïncider les images d'un même objet extérieur, formées par les deux faces correspondantes à cette arête, l'angle de rotation du cristal sera égal au supplément de l'angle dièdre (fig. 89).

Fig. 89. — Théorie du goniomètre à réflexion.

Dans tous les appareils, le cristal est fixé avec un peu de cire à un support relié à un disque gradué, circulaire, horizontal ou vertical,

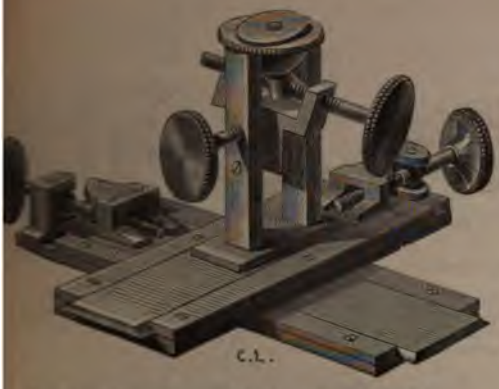


Fig. 90. — Appareil pour régler la position du cristal.

Fig. 91. — Goniomètre de Babinet.

mobile autour de son centre. On fait coïncider l'arête du dièdre à mesurer avec l'axe de rotation du disque. Pour y arriver, on donne au support un double mouvement de glissement, suivant deux plans rectangulaires parallèles au plan du disque, et un mouvement articulé suivant deux directions perpendiculaires, mouvement analogue à celui d'une articulation sphérique. A cet effet l'extrémité du support sur lequel est fixé le cristal offre la forme d'une demi-sphère dont la partie plane sert de table et *dont la portion* convexe peut tourner

suivant deux plans rectangulaires. Ces quatre mouvements, qui amènent l'arête dans la direction et le prolongement de l'axe du disque gradué, sont provoqués par des vis de rappel (fig. 90). Deux lunettes formant entre elles un angle convenable servent à l'observation. Le point de

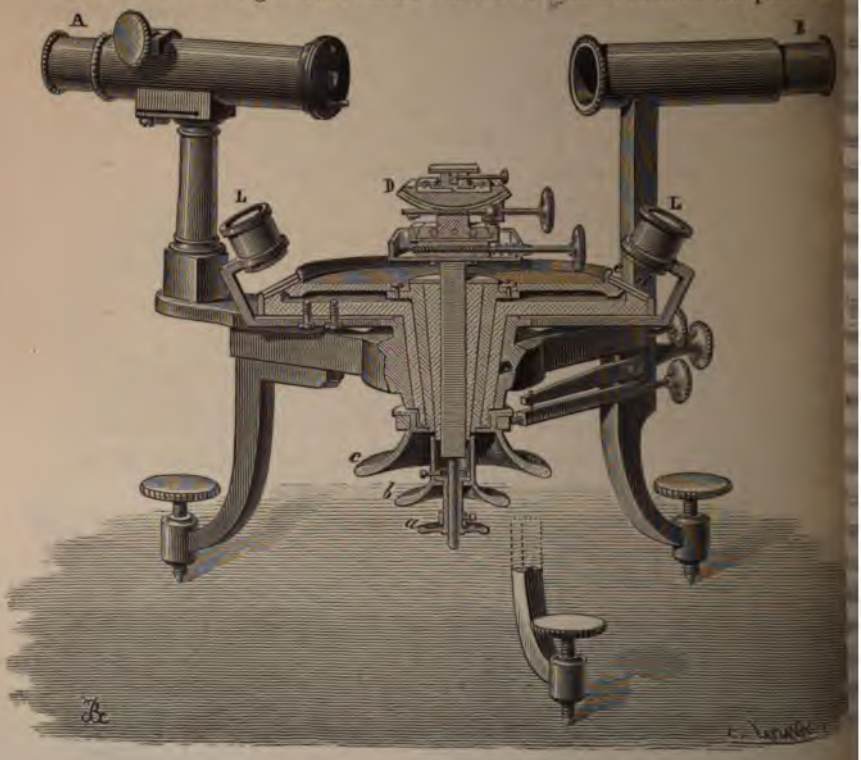



Fig. 92. — Goniomètre de Babinet modifié.

A et B, lunettes. — *c*, bouton communiquant à un axe creux externe qui sert à régler les positions des vernierS. — D, appareil pour régler la position du cristal. — *e*, disque gradué horizontal, mis en mouvement par le bouton *b* communiquant à un axe creux au centre duquel passe à frottement l'axe qui porte le support de cristal. — *d*, vernier. — L, lentilles pour observer le vernier.

croisement des fils de l'une d'elles remplace l'objet extérieur, qui est observé par réflexion sur l'une ou l'autre face du cristal, au moyen de la seconde lunette. Les figures 91 et 92 représentent des variétés du goniomètre Babinet.

### Propriétés physiques des corps solides et liquides.

Outre sa forme, tout corps solide ou liquide possède un ensemble de propriétés physiques qu'il importe de connaître, tant pour arriver à relier plus tard les propriétés des corps par des relations générales, que dans le but d'en faire usage comme moyens de diagnostic et d'analyse.

Nous nous contenterons ici de nommer et de définir ceux d'entre ces caractères dont la détermination exige l'intervention de méthodes délicates, surtout applicables dans un laboratoire de physique, et dont l'emploi ne pourrait s'introduire couramment dans les recherches analytiques. Au contraire les opérations qui servent journellement au chimiste, comme moyens d'investigation et pour établir la vraie nature d'une substance, doivent trouver leur place ici.

Les propriétés dont il faut tenir compte pour un corps solide sont :

1° Les propriétés dites *organoleptiques*, indiquant de quelle façon il influence nos sens, ou les organes du goût, de l'odorat, de la vue ;

2° Les propriétés *physiques* proprement dites, comprenant : la dureté, la ductilité, la malléabilité, la ténacité, l'élasticité, la sonorité, la densité, les points de fusion et de volatilisation, les coefficients de dilatation linéaire et cubique, la chaleur spécifique, l'indice de réfraction, le pouvoir dispersif et réfringent, l'action sur la lumière polarisée, le pouvoir absorbant que le corps exerce sur les divers rayons qui composent la lumière blanche, la solubilité dans les dissolvants, l'action magnétique ou diamagnétique, la conductibilité pour la chaleur et l'électricité.

Pour les liquides l'énumération précédente subit quelques modifications. Nous n'avons plus à nous occuper de la dureté, de la ductilité, de la malléabilité, de la ténacité, de la sonorité et du point de fusion, qui se trouve remplacé par le point d'ébullition, ni du coefficient de dilatation linéaire. On notera si le liquide est visqueux ou non, quel est son degré de mobilité, s'il mouille ou non tel ou tel corps solide. Pour le reste nous n'avons rien à changer.

Les caractères que le chimiste se trouve fréquemment dans la nécessité de déterminer, quand il s'agit d'un solide ou d'un liquide, sont : la densité, les points de fusion et d'ébullition, la solubilité et le pouvoir rotatoire ou l'action sur la lumière polarisée.

### Densité.

On mesure la densité d'un solide, ou son poids sous l'unité de volume, par plusieurs méthodes. La plus usitée est celle du flacon. Elle consiste à prendre un certain poids $p$ du corps, que l'on introduit dans un flacon rempli d'eau distillée. Le flacon est pesé avec le corps à l'intérieur. Soit $P'$ le poids trouvé. Si l'on a déterminé par une autre opération le poids $P$ du même flacon rempli d'eau, mais sans le corps solide, on pourra, au moyen de ces trois nombres, calculer la densité. En effet, $P + p - P'$ représente le poids de l'eau déplacée par le solide introduit dans le flacon. Les mesures étant faites à $+ 4°$, le

nombre $P+p-P'=z$, évalué en grammes, exprimera en centimètres cubes le volume du corps, et par conséquent $\frac{p}{z}$ sera la densité cherchée.

Mais il est difficile de se placer dans ces conditions de température. Le plus souvent l'air ambiant et l'eau dont on se sert sont à une température $t^\circ$ mesurée par le thermomètre : on ramène alors par le calcul le poids $z$ déterminé à $t^\circ$ à ce qu'il serait à $+4^\circ$. Soit $\delta$ la dilatation de l'unité de volume de l'eau de $4^\circ$ à $t^\circ$. L'unité de volume de l'eau à $+4^\circ$ devient à $t^\circ$ $1+\delta$, et comme les poids sont en raison inverse des volumes, on a

$$x : z :: 1+\delta : 1, \quad x = z(1+\delta).$$

La densité cherchée est à $t^\circ$

$$\frac{p}{x} \text{ ou } \frac{p}{z(1+\delta)}.$$

Le tableau suivant donne les valeurs de $\delta$ pour des températures comprises entre 0 et 17° (Despretz).

| Températures. | $\delta$. | Températures. | $\delta$. |
|---|---|---|---|
| 0° | 0,0001269 | 9° | |
| 1 | 0,0000730 | 10 | 0,0002684 |
| 2 | 0,0000331 | 11 | 0,0003598 |
| 3 | 0,0000083 | 12 | 0,0004726 |
| 4 | 0,0000000 | 13 | 0,0005862 |
| 5 | 0,0000083 | 14 | 0,0007146 |
| 6 | 0,0000309 | 15 | 0,0008751 |
| 7 | 0,0000708 | 16 | 0,0010215 |
| 8 | 0,0001216 | 17 | 0,0012067 |

Le flacon dont on se sert le plus souvent est en verre mince, de 25 à 100 centimètres cubes de capacité; il se ferme au moyen d'un bouchon creux, portant un tube étroit, sur lequel on a marqué un repère. Ce tube s'élargit en entonnoir à la partie supérieure, et peut porter un bouchon en verre rodé pour éviter l'évaporation. A chaque pesée, on ramène le niveau de l'eau au repère, en enlevant ou en ajoutant du liquide et en ayant soin d'essuyer avec du papier buvard les parois extérieures du vase et les parois internes de l'entonnoir. Pour éviter l'adhérence de bulles d'air contre le corps, on place sous la cloche d'une machine pneumatique le flacon rempli d'eau et contenant la substance immergée.

Il arrive fréquemment que le corps sur lequel on opère est soluble dans l'eau. Dans ce cas, le procédé précédent n'est plus applicable. En prenant la densité par rapport à un liquide qui n'a pas d'action dissolvante, essence de térébenthine, pétrole, benzine, etc., et en déterminant

nant d'autre part la densité du liquide par rapport à l'eau, on trouvera la densité du solide en multipliant le premier résultat par le second.

En effet, si P est le poids du corps, $p'$ celui d'un égal volume de liquide auxiliaire, $p$ le poids d'un égal volume d'eau, $\frac{P}{p'}$ = densité du solide par rapport au liquide intermédiaire ; $\frac{p'}{p}$ = densité du liquide par rapport à l'eau ; $\frac{P}{p'} \times \frac{p'}{p} = \frac{P}{p}$.

Pour les corps qui ne doivent être plongés dans aucun liquide, on peut avoir recours à la méthode du voluménomètre, fondée sur le principe suivant : Les volumes d'une même masse de gaz sont en raison inverse des pressions. La comparaison des pressions nécessaires pour réduire d'une même quantité $v$ deux volumes distincts d'un gaz (air) permet de calculer la différence des volumes.

Soit $V + v$ un certain volume d'air à la pression atmosphérique H. Pour ramener le gaz à n'occuper que le volume V, il nous faut ajouter une pression $h$ ; on a

$$V + v : V :: H + h : H.$$

Si nous introduisons dans l'espace V un corps solide de volume $x$, le volume du gaz à la pression H n'est que $V + v - x$ ; en le comprimant pour le diminuer de $v$, il devient $V - x$ et la pression est $H + h'$. On a encore

$$V + v - x : V - x :: H + h' : H.$$

La deuxième proportion donne

$$x = V - \frac{vH}{h'}.$$

D'après la première,

$$vH = Vh,$$

d'où

$$x = V\left(1 - \frac{h}{h'}\right).$$

Il suffit donc de mesurer V, $h$ et $h'$.

L'appareil de Regnault remplit les conditions exigées. Il se compose d'un ballon V de 300 centimètres cubes environ (fig. 93), relié au moyen d'une armature et d'un collier à gorge à un tube étroit courbé à deux angles droits, qui communique avec un manomètre à air libre et à mercure offrant à la partie inférieure un robinet à trois voies. L'ajutage supérieur mastiqué au tube porte un tube vertical muni d'un robinet $r$.

On mesure, par la pesée du mercure qu'il peut contenir, le volume V du ballon et du tube courbé, jusqu'à un repère du manomètre. Le robinet étant ouvert, on amène le *niveau du mercure* dans la branche ferm

du manomètre à un deuxième repère situé au-dessous du premier; puis, fermant le robinet, on verse du mercure dans la branche ouverte, pour ramener le niveau du mercure au premier repère, et on mesure $h$ ou la différence des niveaux. Cette opération se répète deux fois : 1° le ballon étant plein d'air seulement; 2° le ballon contenant le corps dont on veut mesurer le volume.

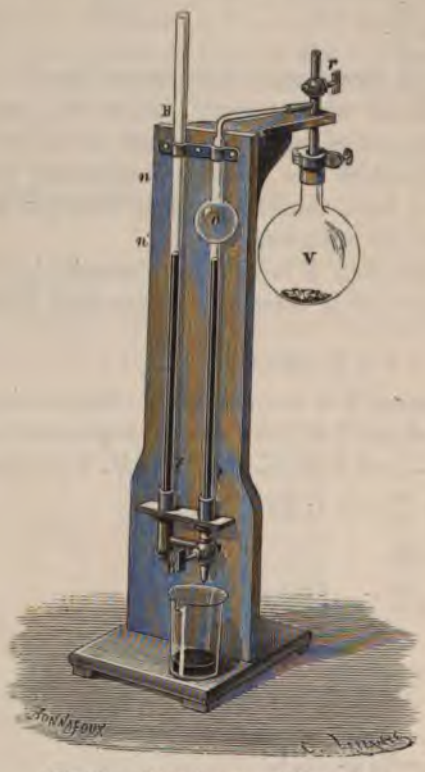



Fig. 93. — Voluménomètre de Regnault.

Fig. 94. — Flacon de Regnault pour la densité des liquides.

La densité d'un liquide se détermine par la méthode du flacon, comme celle des corps solides. On cherche le poids $p$ d'un flacon rempli d'air, le poids P du même flacon rempli d'eau, à une température connue (0° par exemple), et enfin le poids P′ du flacon rempli avec le liquide :

$$\frac{P' - p}{(P - p)\,(1 + \delta)} = D^0,$$

$\delta$ étant la dilatation de l'eau de 0° à 4°. Le dispositif adopté pour le flacon est celui de Regnault (fig. 94). L'eau et le liquide sont amenés

à affleurer au trait marqué sur la partie étranglée du tube, dont la portion évasée sert d'entonnoir, et se trouve fermée pendant les pesées au moyen d'un bouchon rodé, pour éviter l'évaporation.

La densité de deux liquides se compare aussi par le rapport inverse des colonnes soulevées dans des tubes verticaux par la pression atmosphérique, sous l'influence d'une même diminution de pression au-dessus des liquides contenus dans les tubes. Avec quelques précautions, ce procédé peut fournir des indications rapides et exactes ; mais il exige l'emploi de quantités assez notables de matière.

### Point de fusion.

Le point exact de fusion d'un solide s'obtient le mieux en plongeant la boule d'un thermomètre bien vérifié et calibré dans la substance en fusion, et en notant le point d'arrêt de la colonne, pendant le temps que met le corps à passer de l'état liquide à l'état solide. Dès qu'il s'est formé des cristaux ou des centres de solidification dans la masse, on est affranchi du danger de la surfusion, et l'on obtient le point réel, si l'on a soin de remuer les couches restées liquides et de faire la correction relative à la colonne mercurielle contenue dans la portion capillaire. Cette manière d'opérer, la plus exacte de toutes, exige l'emploi de masses assez notables de produit, qui manquent souvent à l'observateur.

Fig. 95. — Appareil pour prendre un point de fusion.

Dans ce cas, on arrive encore à des résultats sensiblement approchés en introduisant quelques milligrammes de produit dans un tube presque capillaire, à parois minces, et en établissant le contact du corps avec les parois internes par une fusion préalable suivie d'un refroidissement. Le tube effilé ainsi préparé est fixé à la tige d'un thermomètre, de façon que la boule de celui-ci se trouve à la hauteur de la masse figée. On plonge le thermomètre dans un vase en verre de Bohême, à parois transparentes, susceptible d'être chauffé et contenant de l'eau, de la paraffine blanche ou de l'huile d'amandes douces, suivant la température qu'il s'agit d'atteindre. On élève graduellement la température en remuant le liquide avec le thermomètre et l'on saisit le point où la masse figée se liquéfie

et devient transparente. Une correction relative à la tige non immergée donne le point de fusion. Afin d'éviter l'influence du refroidissement, il est bon d'employer deux vases cylindriques et concentriques contenant le même milieu liquide (fig. 95).

Lorsqu'un corps solide est facilement dissociable par la chaleur, il convient de prendre son point de fusion au sein d'une atmosphère formée par le produit gazeux de sa dissociation. A cet effet, on introduit la matière dans la courbure d'un tube en U de 2 à 3 millimètres de diamètre environ et à minces parois; les deux branches verticales sont étirées à leur extrémité en tubes capillaires fins. On fait passer à travers le tube le gaz que fournirait la dissociation, et quand l'espace en est rempli, on ferme les deux pointes effilées et l'on procède comme il est dit plus haut.

Il est bon, si le corps s'y prête, de volatiliser la matière dans la branche verticale, pendant le passage du gaz, de manière à former un anneau (Riban).

### Point d'ébullition.

La connaissance du point d'ébullition d'un liquide est pour le chimiste d'un précieux secours dans les recherches analytiques qu'il est amené à faire journellement.

La température d'ébullition d'un liquide dépend principalement de la pression supportée par lui, et secondairement de diverses conditions moins importantes.

On donne le nom de *point normal d'ébullition* à la température limite et maximum que marque un thermomètre que l'on vient à plonger dans la vapeur d'un liquide en ébullition. Si, lors du contact de la vapeur et de la boule de l'instrument, celle-ci est à une température inférieure au point d'ébullition réel, il se formera au début une condensation de liquide, et lorsque la colonne mercurielle aura pris sa position maximum, on sera certain d'avoir le point d'ébullition correspondant à la pression du moment, pourvu que l'on évite les effets du refroidissement extérieur ou de la surchauffe de la vapeur.

Les physiciens peuvent se proposer de mesurer les points d'ébullition à diverses pressions; ils prendront alors exemple sur les recherches classiques de Regnault. Pour les chimistes, il ne s'agit que d'un élément de détermination analytique; ils se contentent généralement de noter le point d'ébullition correspondant à la pression du moment de l'expérience.

L'appareil ci-joint (fig. 96) remplit le but pour de petites quantités liquide. Il se compose d'un tube à essais A sur lequel on fixe un bo

percé de deux trous, dont l'un sert à maintenir la tige du thermomètre et l'autre un tube de dégagement pour les vapeurs ; ce dernier peut être

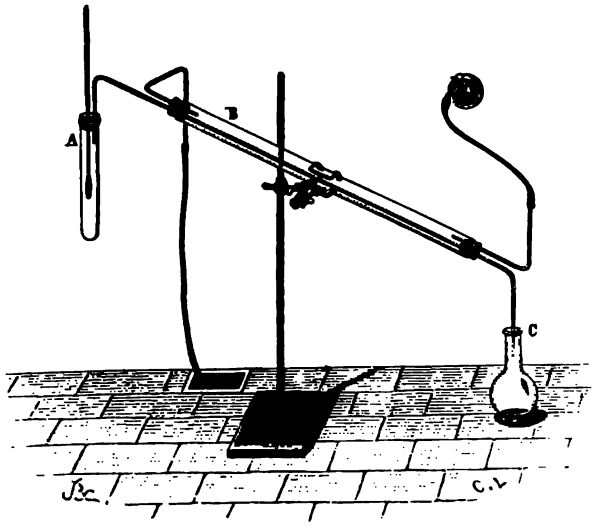



Fig. 96. — Appareil distillatoire pour prendre le point d'ébullition d'un liquide.

mis en communication avec un réfrigérant condensateur B. La boule du thermomètre est placée aussi près que possible du liquide, que l'on porte à l'ébullition au moyen d'un bec dirigé de façon à ne pas surchauffer la vapeur.

Un petit dispositif, qui réalise les conditions du grand appareil servant à la détermination du point 100° de l'échelle thermométrique, construit en verre, d'après les indications de M. Berthelot, peut être employé avantageusement dans le même but (fig. 97).

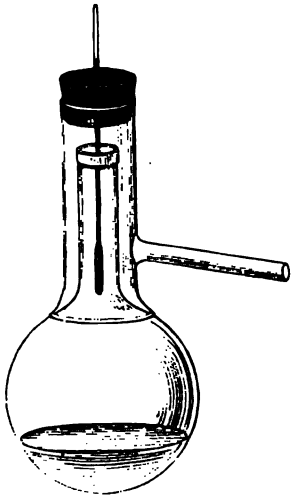


Fig. 97. — Appareil pour prendre le point d'ébullition.

Outre la pression, diverses circonstances secondaires influent sur la température à laquelle bout un liquide : telle est la nature des parois du vase. On a remarqué que dans les vases métalliques le point d'ébullition de l'eau est beaucoup plus rapproché du point normal que dans les vases en verre, surtout quand ces derniers ont été bien nettoyés à l'intérieur. La température du liquide s'élève

alors de plusieurs degrés au-dessus de la température normale, sans qu'il y ait production de bulles de vapeur, et cette production se fait d'une manière intermittente, par soubresauts. Un effet analogue, mais encore plus marqué, s'observe pendant la distillation de l'acide sulfurique monohydraté dans des cornues en verre; aussi a-t-on soin de ne chauffer le vase que latéralement, au moyen d'une corbeille ou d'un foyer annulaire (fig. 98).

Fig. 98. — Appareil pour distiller l'acide sulfurique.

On évite en grande partie ces phénomènes de surchauffe, en introduisant dans le liquide des corps à surface irrégulière, anguleuse, tels que fragments de verre cassé, fils de platine, limaille métallique.

Les expériences de Dufour ont montré qu'un liquide volatil, entouré de tous côtés par un autre liquide de même densité que lui, et prenant par conséquent la forme globulaire, propre aux liquides soustraits à l'action de la pesanteur, peut être porté à des températures d'autant plus élevées, au-dessus du point normal, que le globule est plus petit.

Ainsi des globules d'eau immergés dans un mélange d'huile de lin et d'essence de girofle ont été amenés à 110-115° et même à 178° sans ébullition. Le contact d'un corps solide et du globule détermine alors la formation brusque de vapeur, avec une sorte d'explosion.

La présence d'un gaz dissous favorise l'ébullition et abaisse sa température au point normal. Aussi peut-on obvier dans quelques cas à la surchauffe et aux soubresauts brusques, en faisant immerger des tubes capillaires en verre ouverts aux deux bouts (Gernez), ou en faisant passer à travers le liquide chauffé un courant lent de gaz.

On dispose aussi quelquefois dans le liquide une spirale métallique qui fait saillie dans la chambre à vapeur. Il se forme, dans ce cas, autour du fil, une gaîne gazeuse dans laquelle la vapeur peut se diffuser. C'est, en effet, ainsi que l'on peut expliquer l'action des gaz dissous. Sous l'influence de la chaleur, ceux-ci se dégagent et apparaissent sous forme de petites bulles adhérentes aux parois du vase ou des corps solides immergés. La vapeur, qui tend à se former, se dissout dans cette atmosphère, jusqu'à ce que sa tension puisse vaincre la pression extérieure et celle du liquide.

D'après les expériences de Donny, l'eau complètement privée d'air et chauffée dans un tube se surchauffe et ne bout qu'avec soubresauts violents. C'est encore cette cause qui donne lieu, dans les distillations dans le vide, aux violents soubresauts qui rendent celles-ci si difficiles à diriger.

### Distillation.

On utilise souvent la distillation, c'est-à-dire la transformation d'un

Fig. 99. — Appareil à distiller.

liquide en vapeur que l'on condense par refroidissement, pour purifier un corps volatil et le séparer des parties fixes qu'il tient en dissolution.

Fig. 100. — Appareil à distiller.

Les appareils des figures 99, 100 et 101 servent dans ce cas. Ils varient

suivant la nature du liquide, sa plus ou moins grande volatilité, et son action chimique sur les vases et les matériaux usités pour relier les diverses pièces d'un appareil. Ainsi pour des liquides corrosifs qui attaquent les composés organiques, on n'emploiera ni liège ni caoutchouc;

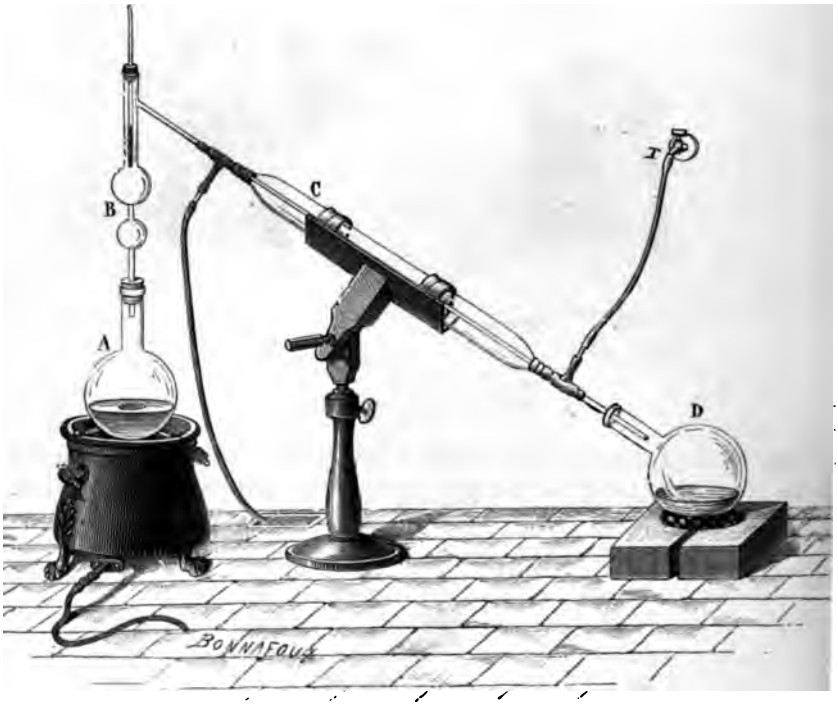



Fig. 101. — Appareil à distiller avec boules de M. Wurtz.

les joints se feront au moyen de pièces en verre s'emboîtant les unes dans les autres, à l'émeri ou non, selon que le corps est très-volatil ou facilement condensable. Ces appareils sont de disposition assez simple pour être compris à la seule inspection et nous pouvons nous dispenser d'une description spéciale.

Lorsque le corps n'est pas de nature à supporter, sans se décomposer, une température élevée au point normal pour la pression ordinaire, on abaisse le point d'ébullition en opérant la distillation à basses pressions et même dans le vide.

L'appareil (fig. 102), dont on relie le caoutchouc libre, fixé au grand ballon, à une machine pneumatique ou à une trompe à vide, est fréquemment usité dans les laboratoires. Le ballon sert à régulariser la *pression; lorsque* le vide est poussé assez loin, on ferme le robin

on laisse la distillation s'effectuer. On peut aussi faire usage de l'appareil de la figure 103, qui peut rendre des services pour concentrer des solutions à basse température : A, ballon ; R, refrigérant ; F, flacon récipient mis en communication avec la trompe T ; *m*, manomètre ; B, flacon pour l'alimentation du ballon A par l'intermédiaire du siphon à robinet *l*.

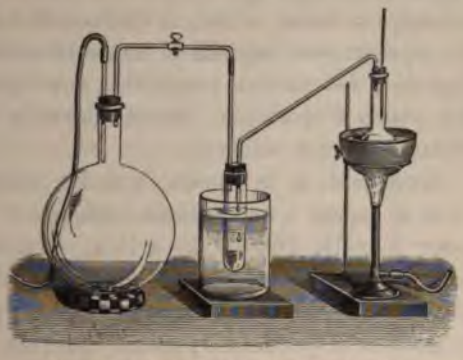


Fig. 102. — Appareil à distiller dans le vide.

Les corps qui s'altèrent au contact de l'oxygène de l'air sont distillés dans le vide ou dans une atmosphère de gaz inerte, hydrogène, azote ou acide carbonique.

La distillation sert encore à séparer deux ou plusieurs liquides volatils à points d'ébullition distincts ; mais l'expérience ne peut réussir qu'autant que l'intervalle des points d'ébullition est assez grand. En

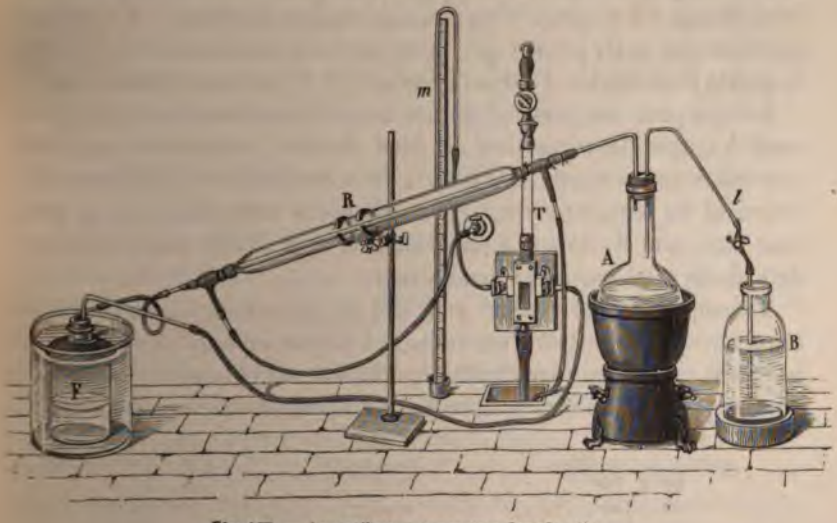



Fig. 103. — Appareil pour concentrer dans le vide.

général, si l'on distille un mélange de deux liquides volatils, et si l'on sépare le produit distillé en trois fractions, la première contiendra, relativement au mélange initial, une portion plus forte du corps le plus volatil ; la troisième, au contraire, sera plus riche en corps dont le point d'ébullition est le plus élevé, tandis que la portion moyenne se rappro-

chera du mélange primitif. En opérant par fractionnement sur ces deux extrêmes, comme nous venons de le dire, et en continuant ainsi, on arrivera à des mélanges de plus en plus riches en corps le plus volatil et en corps le moins volatil, et finalement à une séparation presque totale. La rapidité avec laquelle le but sera atteint dépend de la nature des liquides, des tensions respectives des vapeurs[1], et de l'intervalle entre les points d'ébullition. Si cet intervalle est très-grand, deux ou trois fractionnements suffiront.

Cependant, si le liquide le moins volatil est en faible proportion, et si sa vapeur a une tension marquée à la température la plus basse pour laquelle l'ébullition a lieu, il peut arriver que celui-ci passe tout entier dans les premières portions. Ainsi, pour un mélange de 92 grammes de sulfure de carbone et de 8 grammes d'alcool, tout l'alcool passe dans les premières portions distillées, tandis qu'en partant d'un mélange de 88,6 de sulfure de carbone et de 11,4 d'alcool, on arrive à la fin à un résidu riche en alcool. Entre ces deux proportions conduisant à des résultats inverses, il existe, comme on peut le prévoir, un mélange limite où la séparation est nulle. C'est en effet ce que l'on constate avec 91 de sulfure pour 9 d'alcool : toutes les portions qui passent ont la même composition que le mélange, et le point d'ébullition reste constant comme s'il s'agissait d'un principe unique (Berthelot). Cet exemple, qui n'est pas isolé, prouve qu'il n'est pas toujours permis de conclure à la pureté d'un liquide d'après l'invariabilité de son point d'ébullition.

Lorsque pour une pression donnée la distillation fractionnée est impuissante à opérer la séparation de deux liquides, on réussit souvent en opérant à une pression plus faible; cette modification influencera différemment les tensions respectives des liquides mélangés. C'est en procédant ainsi que M. Roscoe a pu démontrer que l'acide azotique dit quadrihydraté n'est pas un principe défini.

L'exemple suivant donne une idée de la marche d'une distillation fractionnée. 100 parties d'un mélange à parties égales d'alcool amylique bouillant à 132° et d'alcool méthylique bouillant à 66° ont été distillées jusqu'à ce que l'on eût atteint le point d'ébullition du premier liquide (132°).

| Intervalle de température. | Quantité de liquide distillé. | Proportions d'alcool amylique p. 100 de liquide distillé. |
|---|---|---|
| 80° à 90° | 23,5 | 11,9 |
| 90 100 | 22,5 | 18,0 |
| 100 110 | 12,5 | 38,5 |
| 110 120 | 7,0 | 47,0 |
| 120 130 | 9,0 | 82,5 |
| 130 131 | 5,5 | 95,5 |
| 131 132 | 18,0 | 99,8 |

1. La tension de vapeur d'un liquide dissous dans un autre n'est pas la même que celle du liquide pur. Le phénomène ne pourrait donc se calculer d'avance en employant comme éléments de calcul les densités et les tensions de vapeur des liquides.

Certaines dispositions d'appareil facilitent beaucoup la séparation par distillation fractionnée de deux liquides à points d'ébullition distincts, et permettent de diminuer notablement le nombre des opérations nécessaires pour arriver à la séparation.

Supposons que les vapeurs émises par le liquide en ébullition, au lieu de se rendre directement dans un réfrigérant qui les condense en bloc, traversent d'abord un espace dont les parois soient maintenues à une température inférieure de quelques degrés à celle du liquide le moins volatil, mais supérieure à celle du liquide le plus volatil : il en résulte un véritable triage des vapeurs : les plus condensables seules se liquéfient, tandis que les autres vont plus loin, pour prendre l'état liquide dans le réfrigérant définitif. Si la disposition de l'appareil permet, en outre, au liquide condensé dans l'espace chaud de rentrer dans le vase distillatoire, on finira par réaliser la séparation totale.

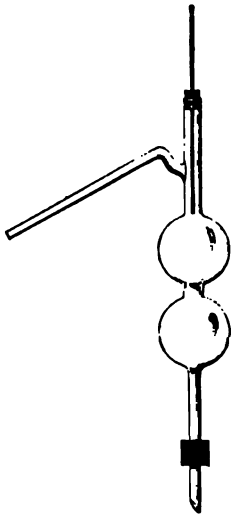


Fig. 104. — Tube à boules de M. Wurtz pour les distillations fractionnées.

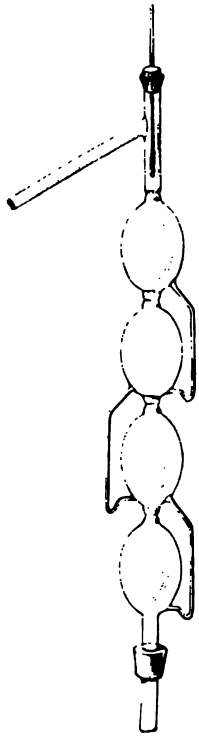


Fig. 105. — Appareil distillatoire de MM. Lebel et Henninger.

Des dispositions semblables sont usitées dans diverses industries, telles que les fabriques d'huiles minérales et de benzols. Dans les laboratoires, il serait difficile de réaliser directement les conditions énoncées plus haut; on y arrive indirectement au moyen du tube à boules de M. Wurtz. Le liquide à fractionner est introduit dans un ballon sur lequel on fixe un tube avec une ou deux boules soufflées comme le montre la figure 104. Les vapeurs les plus condensables se liquéfient dans les boules, et forment une masse fluide, qui reste maintenue dans la boule par le mouvement ascensionnel de la vapeur sortie du générateur, et que ces vapeurs traversent incessamment, en se débarrassant par ce barbottement des produits les moins volatils. Le liquide condensé joue le même rôle que l'espace chaud de tout à l'heure; de temps en

temps, on permet son retour au générateur en éloignant la source de chaleur.

Le tube de M. Wurtz a été perfectionné par MM. Lebel et Henninger, comme le montre la figure 105. Il rentre ainsi mieux dans les conditions des déflegmateurs usités dans les distilleries d'alcool.

### Solubilité des corps solides.

Nous avons défini plus haut la solution et indiqué les principaux phénomènes qui accompagnent la séparation d'un corps dissous sous forme solide, ainsi que les causes qui provoquent cette séparation. Il nous reste à parler des lois de la solubilité et de la diffusion d'un corps dans un dissolvant.

La solubilité d'un corps dans un liquide se mesure par le rapport entre le poids du dissolvant et le poids maximum du corps qui peut se dissoudre dans des conditions déterminées; ou, ce qui revient au même, par le poids de ce corps susceptible de se dissoudre dans l'unité de poids du dissolvant.

Envisageons d'abord le cas le plus simple, celui où un dissolvant unique, eau, alcool, éther, est mis en présence d'un corps solide unique. Il peut arriver que le dissolvant exerce tout d'abord sur la substance mise en contact avec lui une action chimique; il se forme une véritable combinaison, souvent isolable à l'état solide, du corps avec l'eau, c'est-à-dire un hydrate.

Les exemples de ce genre sont très-fréquents : ainsi le sulfate de cuivre anhydre, $SO^3CuO$ [$S\theta^4Cu$][1], se combine à l'eau pour donner $SO^3CuO + 5HO$ [$S\theta^4Cu + 5H^2\theta$].

Le chlorure de calcium, $CaCl$ [$CaCl^2$], s'unit à $6HO$ [$6H^2\theta$]

L'acide sulfurique anhydre, $SO^3$ [$S\theta^3$], s'unit à $2HO$ [$2H^2\theta$] et même plus.

L'acide phosphorique anhydre, $Ph\theta^5$ [$Ph^2\theta^5$], se combine à $HO$, $2HO$, $3HO$ [$H^2\theta$, $2H^2\theta$, $3H^2\theta$].

L'acétate de soude sec, $C^4H^3NaO^4$ [$C^2H^3Na\theta^2$], se combine à $6HO$ [$3H^2\theta$].

La baryte, $BaO$ [$Ba\theta$], s'unit à $10HO$ [$10H^2\theta$].

En effet, en éliminant le liquide dissolvant par évaporation, on isole généralement les hydrates précédents et non le corps initial.

Ce sont des phénomènes dont il faut savoir tenir compte. En réalité, la dissolution ne porte alors plus sur le corps primitif, mais sur l'hydrate formé au début.

1. Les formules par équivalents sont libres; les formules atomiques sont entre parenthèses.

La distinction précédente concorde dans une certaine mesure avec les déterminations calorimétriques. Les dissolutions précédées de la formation d'hydrates sont souvent accompagnées de dégagements plus ou moins notables de chaleur, tandis que les dissolutions simples, où l'action chimique est nulle, donnent lieu à des pertes de chaleur correspondant au travail interne de désagrégation du solide.

On comprend facilement que ces deux effets puissent s'annuler ou se compenser partiellement dans un sens ou dans un autre. En effet, s'il y a formation d'hydrates, la chaleur de combinaison du corps primitif avec l'eau peut être égale, supérieure ou inférieure à la chaleur absorbée par le travail interne de désagrégation. Dans le premier cas, la dissolution a lieu sans changement de température; dans le second, il y a échauffement, et dans le troisième refroidissement. Ainsi la mesure calorimétrique n'est qu'une résultante de deux termes de signes contraires dont l'un, positif, peut être nul.

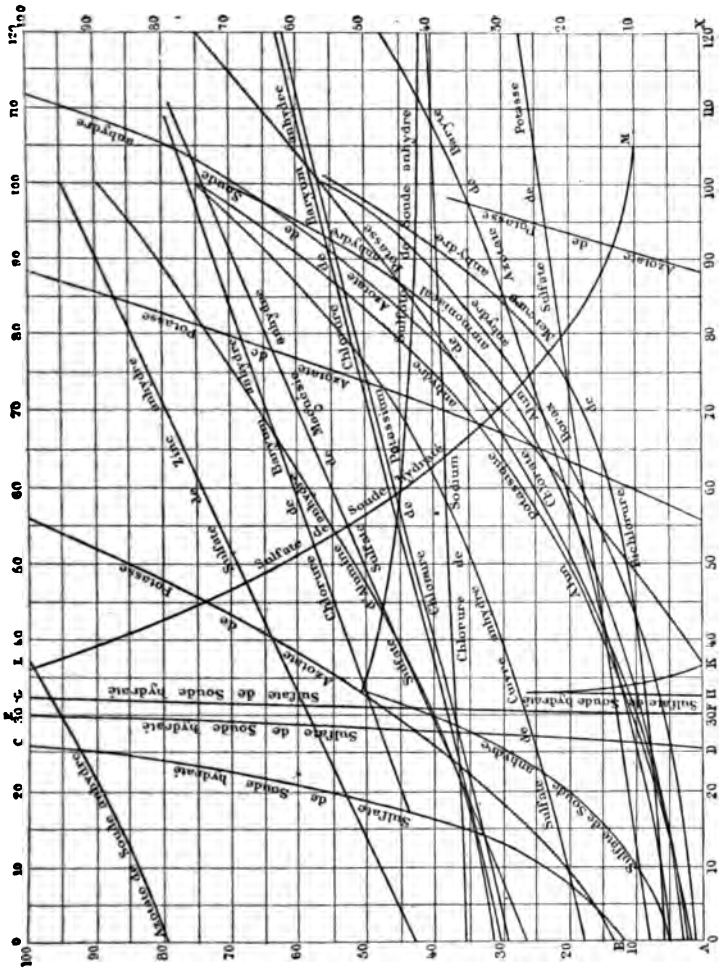
Lorsqu'un corps se dissout en produisant du froid, on n'est pas fondé à en conclure que ce corps ne se combine pas préalablement avec l'eau.

M. Berthelot a de plus remarqué qu'en opérant la solution d'un corps solide dans beaucoup d'eau, à des températures de plus en plus élevées, on diminue progressivement la quantité de chaleur absorbée dans l'acte de la solution, au point de la rendre nulle ou même de renverser le sens du phénomène thermique. Ce résultat s'explique, d'une part, par la petitesse des phénomènes thermiques et, d'autre part, parce que la solution diluée possède généralement une chaleur spécifique moindre que celle calculée d'après les chaleurs spécifiques de l'eau et du corps solide séparés; cette diminution dans la chaleur spécifique du mélange peut donc amener, à partir d'une certaine température, une compensation de la chaleur absorbée par la dissolution, et même donner lieu à un dégagement apparent de chaleur, sans que pour cela il y ait combinaison chimique.

Pour un certain nombre de substances, et notamment de sels, l'abaissement de température résultant de leur solution est assez intense pour que l'on ait songé à l'appliquer comme un moyen frigorifique. Ainsi 100 parties d'eau mélangées à 60 parties d'azotate d'ammoniaque, les deux corps étant à 13°,6, donnent un liquide dont la température descend à — 13°,6; l'abaissement de température est de 27°,2.

L'acétate de soude cristallisé, le sel ammoniac, le nitrate d'argent, l'hyposulfite de soude cristallisé, l'iodure de potassium, le sulfocyanure d'ammonium, le chlorure de calcium cristallisé présentent des phénomènes calorifiques du même ordre. Au contraire, le chlorure de calcium anhydre, les acides sulfurique, phosphorique, azotique, chlorhydrique anhydres, développent de la chaleur en formant des hydrates.

La construction d'une courbe de solubilité exige la détermination expérimentale des poids d'un corps susceptibles de se dissoudre dans 100 parties d'eau ou de dissolvant, à des températures de plus en plus élevées. Plus les intervalles de température seront courts, plus la courbe sera rapprochée de la vérité pour les points situés entre deux limites


Sulfate de Soude hydraté
Sulfate de Soude hydraté
Sulfate de Soude anhydre
Sulfate de Soude hydraté
Sulfate de Soude anhydre
Sulfate de Soude hydraté
Sulfate de Soude anhydre
Sulfate de Soude hydraté
Sulfate de Soude anhydre
Sulfate de Soude anhydre
Sulfate de Soude anhydre

soute, soit par évaporation, soit par tout autre moyen chimique, variable avec la nature du corps.

La première méthode est d'une application générale ; elle ne réclame que quelques soins pour conduire à des résultats exacts. Il s'agit surtout d'éviter les projections de particules solides pendant l'évaporation. On se servira, à cet effet, avantageusement d'un ballon de 250 à 300 centimètres cubes, dans le col duquel est soudé un entonnoir dont la douille est tournée en bas. Le ballon est pesé sec ; on y introduit une certaine quantité de la solution saturée à la température $t^{\circ}$, et l'on pèse de nouveau. La différence des deux poids donne le poids P de la solution. Le ballon est ensuite incliné sous un angle de 45°, et mis en communication avec un réfrigérant et un flacon qui lui-même est relié à une trompe à eau. En chauffant au bain-marie sous une pression affaiblie, on porte le liquide à l'ébullition, et le dissolvant est promptement distillé. On achève la dessiccation en portant le ballon à une température déterminée pendant qu'on y maintient le vide. Le poids du ballon avec la substance solide sèche, diminué du poids du ballon vide, donne le poids $p$ du corps dissous dans le poids P de solution saturée à $t^{\circ}$.

Si la matière soumise à l'expérience ou l'un de ses éléments sont faciles à doser, comme par exemple la baryte des sels barytiques, au lieu d'évaporer le dissolvant, on pourra précipiter par un réactif convenable. S'agit-il de déterminer le poids de chlorure de baryum contenu dans un poids P d'une solution de ce sel saturée à $t^{\circ}$, nous précipiterons la solution par l'acide sulfurique. Le sulfate de baryte, recueilli sur un filtre, sera pesé. Un calcul de proportion permettra de traduire le sulfate trouvé en chlorure : 116,5 sulfate de baryte équivalent à 104,0 de chlorure de baryum.

Les lois des phénomènes qui se passent lorsqu'un même dissolvant est mis en présence de deux ou de plusieurs substances solubles, sont beaucoup plus compliquées; elles ont surtout été étudiées pour les sels. En général, une solution saturée d'un corps est encore apte à en dissoudre un autre. Nous pouvons prévoir les cas suivants : 1° les deux substances dissoutes réagissent l'une sur l'autre; évidemment alors la liqueur cesse d'être saturée par rapport au premier corps et devient propre à en dissoudre une nouvelle dose. Ainsi 100 grammes d'eau mis en présence d'un excès de mélange de sel ammoniac et de nitrate de potasse, dissolvent à 18° : 38gr,62 d'azotate de potasse et 39gr,84 de sel ammoniac, tandis que la même quantité d'eau ne dissout à 18° que 29 parties de salpêtre et 27 parties de sel ammoniac.

Si les deux corps mis en présence d'un dissolvant ne sont pas de nature à exercer l'un sur l'autre une action chimique, leur solubilité peut néanmoins être influencée en plus ou en moins. L'expérience seule per-

met de décider ce qui arrivera; ce sujet trouvera mieux sa place dans l'étude générale des sels.

### Partage d'un corps solide entre deux dissolvants qui ne se mélangent pas.

Cette question peut offrir un intérêt pratique, et faciliter la solution de certains problèmes; elle a été traitée par MM. Berthelot et Jungfleisch, qui sont arrivés aux résultats suivants :

Un corps $x$, étant mis simultanément en présence de deux dissolvants $a$ et $b$, ne se dissout jamais en totalité dans l'un d'eux à l'exclusion de l'autre, quelle que soit la grandeur de sa solubilité dans $a$ et l'excès de volume de $a$ par rapport à $b$; il se partage entre $a$ et $b$ d'après la loi simple suivante : Les quantités respectives de $x$ dissoutes dans l'unité de volume de $a$ et de $b$ sont entre elles dans un rapport constant, auquel on donne le nom de *coefficient de partage*. Ce coefficient est indépendant des volumes relatifs des deux liquides, mais se modifie avec la concentration et la température.

Il résulte de là que le partage d'un corps entre deux dissolvants est comparable à la vaporisation d'un excès de liquide dans un espace vide limité, ou à la décomposition partielle d'un solide qui émet un gaz ou une vapeur, et en général à tous les phénomènes qui s'exercent à la surface de séparation de deux portions distinctes, hétérogènes[1].

### Diffusion des liquides ou diffusion moléculaire. — Osmose. Endosmose. — Dialyse.

Deux liquides miscibles l'un avec l'autre étant superposés dans l'ordre décroissant de leurs densités, afin que la pesanteur spécifique ne puisse pas développer des courants, ne s'en mélangent pas moins au bout d'un temps donné. Les choses se passent comme avec deux gaz superposés. On peut encore comparer le transport du liquide le plus dense dans les couches supérieures du liquide plus léger à la volatilisation progressive d'un liquide dans un espace limité.

Ainsi, mettons au fond d'un vase profond, une éprouvette à pied par exemple, quelques centimètres cubes d'une solution concentrée d'un sel, et remplissons le reste de l'éprouvette avec de l'eau pure. En prenant quelques précautions, on réussit à superposer les deux couches sans qu'il y ait mélange mécanique. Après un nombre suffisant d'heures ou de jours, le vase ne renferme plus qu'un liquide homogène dont toutes les tranches sont au même degré de concentration. Si, au contraire, l'examen a lieu au bout d'un temps restreint, les couches supé-

1. Voyez la théorie des phénomènes de dissociation.

592661 A

rieures pourront être encore de l'eau pure, et, à partir d'un certain niveau, on rencontrera le sel en proportions croissantes de haut en bas. Le sel employé étant coloré, comme le bichromate de potasse, on peut suivre par la seule inspection la marche du phénomène. L'intensité de la couleur va en diminuant depuis le fond jusqu'à une certaine limite où elle est nulle, et cette limite s'élève graduellement avec le temps. Le transport ne cesse que lorsque les diverses tranches sont en équilibre de composition. Dans cette expérience, le sel dissous se comporte comme un liquide, et les résultats sont du même ordre qu'avec deux liquides miscibles l'un à l'autre, tels que l'eau et l'alcool.

Graham a étudié avec soin la diffusion par contact direct (*jar-diffusion*), en employant le dispositif suivant. L'eau était contenue dans un vase de verre parfaitement cylindrique, d'environ $0^m,152$ de hauteur sur $0^m,007$ de diamètre. Il commençait par verser 700 grammes d'eau dans l'éprouvette; puis, au moyen d'une pipette fine, il introduisait lentement au fond 100 centimètres cubes du liquide à éprouver légèrement coloré, de manière à n'amener aucun mélange mécanique des couches superposées. Le vase était ensuite abandonné à lui-même dans une chambre à température constante. Après un certain temps, on soutirait le liquide au moyen d'un petit siphon, dont l'extrémité ouverte de la courte branche était maintenue à la surface du liquide, en recueillant à part des portions successives du liquide écoulé, correspondant à 50 centimètres cubes. Chacune de ces portions était évaporée à sec pour mesurer la quantité de corps solide diffusé.

Le tableau suivant est donné comme exemple des résultats que peut fournir cette méthode, et comme preuve de sa régularité.

DIFFUSION DE SOLUTIONS A 10 P. 100 DANS L'EAU PURE APRÈS 14 JOURS, A 10 DEGRÉS CENTIGRADES, EXPRIMÉE EN GRAMMES, LA QUANTITÉ TOTALE DE CORPS MIS EN EXPÉRIENCE ÉTANT 10 GRAMMES.

| Ordre des couches de haut en bas. | Sel marin. | Sucre. | Gomme. | Tannin |
|---|---|---|---|---|
| 1 . . . . . | 0,104 | 0,005 | 0,003 | 0,003 |
| 2 . . . . . | 0,129 | 0,008 | 0,003 | 0,003 |
| 3 . . . . . | 0,162 | 0,012 | 0,003 | 0,004 |
| 4 . . . . . | 0,198 | 0,016 | 0,004 | 0,003 |
| 5 . . . . . | 0,267 | 0,030 | 0,003 | 0,005 |
| 6 . . . . . | 0,340 | 0,059 | 0,004 | 0,007 |
| 7 . . . . . | 0,429 | 0,102 | 0,006 | 0,017 |
| 8 . . . . . | 0,535 | 0,180 | 0,031 | 0,031 |
| 9 . . . . . | 0,654 | 0,305 | 0,097 | 0,069 |
| 10 . . . . . | 0,766 | 0,495 | 0,215 | 0,145 |
| 11 . . . . . | 0,881 | 0,740 | 0,407 | 0,288 |
| 12 . . . . . | 0,991 | 1,075 | 0,734 | 0,556 |
| 13 . . . . . | 1,090 | 1,435 | 1,157 | 1,050 |
| 14 . . . . . | 1,187 | 1,758 | 1,731 | 1,714 |
| 15 et 16 . . . . . | 2,266 | 3,783 | 5,601 | 6,097 |

L'inspection de ce tableau montre que le transport de bas en haut du corps solide dissous suit la marche indiquée tout à l'heure ; elle prouve en outre que la rapidité de la diffusion varie notablement d'un corps à l'autre. On peut donc diviser les corps en substances diffusibles, moyennement diffusibles et difficilement diffusibles, de même qu'il y a des corps plus ou moins volatils.

Lorsque la diffusion s'exerce sur un mélange de deux corps qui n'ont pas d'action chimique l'un sur l'autre, on doit s'attendre à ce que chacun d'eux se comporte à peu près comme lorsqu'on l'emploie isolément, le plus diffusible s'élevant le plus vite et venant se montrer le premier et toujours le plus abondant des deux dans les couches supérieures. L'expérience prouve qu'il en est ainsi, et même que la différence des diffusibilités s'accroît par le mélange. La séparation qui s'effectue ainsi entre deux corps est plus marquée que ne l'indique un calcul basé sur les différences de diffusibilité mesurées isolément.

DIFFUSION DE 5 P. 100 DE SEL MARIN + 5 P. 100 DE SULFATE DE SOUDE ANHYDRE, PENDANT 7 JOURS, A 10 DEGRÉS CENTIGRADES.

| Ordre des couches. | Sel marin en grammes. | Sulfate de soude en grammes. | Diffusion totale. |
|---|---|---|---|
| 1. . . . . | 0,009 | » | 0,009 |
| 2. . . . . | 0,013 | 0,001 | 0,014 |
| 3. . . . . | 0,024 | 0,002 | 0,026 |
| 4. . . . . | 0,038 | 0,003 | 0,041 |
| 5. . . . . | 0,060 | 0,006 | 0,066 |
| 6. . . . . | 0,095 | 0,012 | 0,107 |
| 7. . . . . | 0,141 | 0,029 | 0,170 |
| 8. . . . . | 0,203 | 0,059 | 0,262 |
| 9. . . . . | 0,278 | 0,115 | 0,393 |
| 10. . . . . | 0,360 | 0,205 | 0,565 |
| 11 . . . . . | 0,373 | 0,317 | 0,790 |
| 12 . . . . . | 0,560 | 0,507 | 1,067 |
| 13. . . . . | 0,637 | 0,694 | 1.331 |
| 14. . . . . | 0,718 | 0,909 | 1,627 |
| 15 et 16. . . . . | 1,390 | 2,141 | 3,531 |

La diffusion peut donc servir à la séparation ou au triage de deux corps d'inégale diffusibilité, dissous et mélangés.

La chaleur augmente la diffusibilité des corps, accentue les différences et favorise par conséquent la séparation. Il existe une relation frappante entre la diffusibilité des corps et leur aptitude à prendre la forme cristalline. D'une manière générale, on peut dire que toutes les substances cristallisables sont plus diffusibles que celles qui restent à l'état amorphe. A ce point de vue, on a donné aux unes le nom de *cristalloïdes* diffusibles, et aux autres celui de *colloïdes* non ou difficilement diffusibles, telles que l'albumine, la gomme, la dextrine, le tannin, la gélatine.

Certaines substances colloïdales étant dissoutes à chaud dans l'eau, leur solution a la propriété de se prendre en une masse gélatineuse demi-solide. La gélatine saponnaire, ou gélose de Payen, offre ce caractère à un haut degré. Graham a reconnu que les cristalloïdes, toutes choses égales d'ailleurs, se diffusent aussi vite et aussi bien dans un milieu gélatineux solide que dans l'eau pure. Ainsi, en plaçant au fond d'un vase 100 centimètres cubes d'une solution chaude de gélose contenant 10 grammes de sel, et en versant au-dessus de la masse solidifiée une solution de gélose dans l'eau pure, prête à se figer, enfin en hâtant la prise en masse par un abaissement convenable de température, la diffusion, comparée à celle du tableau précédent, donne des résultats presque identiques.

Il en sera encore ainsi si l'on interpose entre la solution du corps et l'eau pure une couche plus ou moins épaisse d'un colloïde gonflé par l'eau, tels qu'empois d'amidon, albumine coagulée, mucilage de gomme adragante, papier parchemin. C'est sur ces principes qu'est fondé l'emploi de ce dernier dans les expériences de diffusion appliquée à la séparation, c'est-à-dire dans la *dialyse*. Dans ce cas, l'appareil dont on fait usage se compose d'un vase cylindrique en verre ou en gutta-percha, large et peu profond, ouvert aux deux bouts; on ferme l'une des bases avec une feuille de papier parchemin rendue souple par une immersion préalable dans l'eau. Les bords de la feuille sont rabattus sur la surface externe du cylindre et fixés solidement par une ficelle qui s'enroule plusieurs fois. On a ainsi un vase dont le fond est formé d'une membrane perméable, qui s'oppose aux mélanges par action mécanique ou différence de pression, mais qui n'empêche pas la diffusion moléculaire. C'est dans ce vase qu'est versée la solution sur laquelle doit s'opérer le triage, de manière à former une couche de 10 à 12 millimètres. Le cylindre est plongé dans de l'eau pure contenue dans un second vase cylindrique plus grand, et de façon que les deux niveaux soient à peu près à la même hauteur (fig. 107 et 108).

Exemple. — 100 centimètres cubes d'une solution à 2 p. 100 de sel marin, placés sur un diaphragme de 1 décimètre carré, en une couche de 10 millimètres, ont perdu en 24 heures 1gr,657 de sel. Le volume de l'eau extérieure doit être de 5 à 10 fois plus grand que celui de la solution, et cette eau est renouvelée plusieurs fois.

Graham a appliqué la dialyse à la séparation des colloïdes qui restent dans le vase dialyseur et des cristalloïdes qui finissent par passer entièrement dans l'eau externe. Il a pu ainsi réaliser la préparation de solutions dans l'eau pure de corps réputés insolubles, tels que l'hydrate de silice, l'hydrate ferrique, etc.

Dans les expériences de dialyse, lorsqu'une solution d'un corps diffu-

sible est séparée de l'eau par une cloison perméable, on remarque généralement que le passage du cristalloïde du vase interne dans l'eau du vase externe est accompagné d'une augmentation de volume très-notable du liquide intérieur. En d'autres termes, il pénètre dans la solution un volume d'eau plus grand que le volume du corps qui en sort : ainsi, pour

Fig. 107 et 108. — Dialyseurs.

ne citer qu'un exemple, avec 100 centimètres cubes d'une solution de sel marin à 10 p. 100, il avait passé au bout de 24 heures $7^{gr},500$ de sel du vase interne dans l'eau du vase externe, et inversement il avait pénétré du dehors dans la solution $19^{gr},0$ d'eau.

C'est à ce phénomène que l'on a donné le nom d'*endosmose;* nous n'avons pas à l'expliquer ici, sa théorie rentrant plutôt dans le cadre d'un Traité de physique.

## Gaz.

Les gaz sont des fluides aériformes, caractérisés surtout par l'extensibilité indéfinie, à mesure que la pression extérieure qu'ils supportent diminue. Un poids donné P d'un gaz n'a pas de volume propre, comme un poids déterminé d'un solide ou d'un liquide. Ce volume est à la fois fonction de la pression extérieure et de la température.

En n'envisageant les gaz et les vapeurs qu'à partir de températures convenablement élevées au-dessus de leurs points de liquéfaction, on trouve pour tous un ensemble remarquable de propriétés communes. Avec les gaz difficilement liquéfiables (anciens gaz permanents), cette condition est déjà remplie à la température ordinaire.

1° Des volumes égaux de divers gaz ou vapeurs, mesurés à une même pression et à une même température, diminuent ou augmentent de la même fraction, lorsqu'on fait varier également pour tous, soit la pression seulement (loi de Mariotte), soit la température (loi de Gay-Lussac), ou ces deux quantités à la fois.

En d'autres termes, les volumes des gaz sont en raison inverse des pressions qu'ils supportent; les gaz ont le même coefficient de dilatation, 0,00366.

Ces lois ne se vérifient qu'approximativement, et l'accord entre l'expérience et les résultats calculés diminue à mesure que la pression augmente ou que la température s'abaisse, c'est-à-dire plus on s'approche des points critiques de liquéfaction. On peut, d'après cela, les considérer comme des relations idéales et limites vers lesquelles tendent tous les corps gazéiformes.

2° Pour les gaz simples difficilement liquéfiables (oxygène, azote, hydrogène), ou les gaz composés difficilement liquéfiables, et dont le volume est égal à la somme des volumes des gaz simples constituants, les chaleurs spécifiques en volumes sont sensiblement égales.

| Gaz. | Chaleurs spécifiques en volumes [1]. |
|---|---|
| Oxygène | 0,2405 |
| Azote | 0,237 |
| Hydrogène | 0,2359 |
| Air | 0,2374 |
| Bioxyde d'azote | 0,2406 |
| Acide chlorhydrique | 0,2333 |

Une similitude aussi frappante entre les propriétés fondamentales des corps gazeux conduit à en faire chercher la cause dans une analogie de constitution physique. Dans l'état actuel de la science, la théorie des chocs moléculaires s'accorde le mieux avec les faits connus; elle permet de les expliquer et de les prévoir, tout en se reliant aux déductions de la théorie mécanique de la chaleur. Elle est due au génie de D. Bernoulli, et fut développée plus tard avec une rare sagacité par Clausius et Maxwell. Il ne sera pas sans intérêt de citer ici, à propos d'une question de physique générale aussi importante, les propres expressions de D. Bernoulli (*Hydrodynamick*, Argentoratum, 1738. SECTIO DECIMA : *De affectionibus atque motibus fluidorum elasticorum, præcipue autem aeris*). « A propos des fluides élastiques, qu'il nous soit permis de présenter sur leur constitution interne des hypothèses qui, s'accordant suffisamment avec les propriétés connues des gaz, permettront en outre d'aborder des questions non encore suffisamment éclaircies.

« Les propriétés les plus importantes des fluides élastiques sont :

« 1° Leur pesanteur;

« 2° Leur expansibilité dans toutes les directions, quand ils ne sont pas maintenus par des parois rigides;

1. Par chaleur spécifique en volumes, on entend la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré l'unité de volume d'un gaz, la pression restant constante. L'unité de volume est celui de 1 gramme d'air.

« 3° Leur compressibilité progressive à mesure que la pression exercée sur eux augmente.

« Considérons un vase cylindrique vertical avec un piston mobile sur lequel repose un poids P. Supposons l'espace compris entre le fond du cylindre et la base du piston rempli de particules *très-petites*, se mouvant dans toutes les directions avec une vitesse *très-grande*. Ces particules, en venant frapper contre la base du piston et en le maintenant par ces chocs multipliés et fréquents, constitueront un fluide élastique qui se dilatera si on diminue le poids P, et qui se contractera au contraire si on vient à l'augmenter. »

En partant de ce point de vue, Bernoulli montre que l'on peut en déduire toutes les propriétés des gaz.

Nous ne saurions mieux faire, pour donner une idée exacte de la théorie des chocs moléculaires, que d'emprunter les lignes suivantes aux remarquables leçons professées par M. Verdet à la Société chimique de Paris.

« Si dans un espace limité on conçoit un très-grand nombre de molécules séparées par des intervalles tels, que leurs actions réciproques soient insensibles, et si on admet de plus que ces molécules soient animées d'un mouvement, les propriétés des gaz parfaits deviennent des conséquences de l'hypothèse. Par suite de leur mouvement, les molécules venant tour à tour se heurter les unes contre les autres ou contre les limites de l'espace qui les contient, il ne tarde pas à s'établir un état moyen général.

« A cause de la grandeur des intervalles moléculaires, presque toutes les molécules, à un instant donné, doivent se mouvoir comme si elles n'étaient soumises à l'action d'aucune force, c'est-à-dire en ligne droite et d'une vitesse uniforme, commune dans l'état définitif à toutes les molécules, mais suivant les directions les plus différentes. Les molécules qui se trouvent fortuitement rapprochées à cet instant agissent les unes sur les autres et modifient réciproquement tant la forme de leurs trajectoires que la grandeur de leurs vitesses; mais ces modifications ne durent qu'un temps très-court, après lequel les molécules s'écartent derechef les unes des autres et rentrent dans les conditions générales du système, ou bien elles se terminent à un choc central ou latéral; et, comme les masses des molécules sont par hypothèse égales ainsi que leurs vitesses, les vitesses ne font que changer de direction par l'effet du choc sans changer de grandeur. On voit par là que pour trouver quelle est l'action exercée par le système sur les parois qui le limitent, on peut substituer à son état réel un état fictif, dans lequel toutes les molécules chemineraient sans cesse en ligne droite, suivant toutes les directions imaginables, mais sans jamais se rencontrer. Si les parois

sont immobiles et parfaitement élastiques, chaque molécule se réfléchit en venant les frapper ; elles changent la direction de leur mouvement, mais en conservant leur vitesse.

« La force capable de changer le signe de la composante normale de la vitesse de chacune des molécules qui viennent en un temps donné choquer la paroi, c'est-à-dire la force qu'il faudra appliquer à cette paroi pour la rendre immobile, devra être proportionnelle à la vitesse du mouvement uniforme des molécules et à leur masse ; elle devra encore être proportionnelle au nombre des molécules qui viennent choquer la paroi en un temps donné, c'est-à-dire d'abord au nombre de ces molécules contenues sous l'unité de volume, puis une seconde fois à leur vitesse, car il est clair que le temps employé par une molécule donnée à parcourir l'espace qui sépare deux parois est en raison inverse de la vitesse, et, par suite, que le nombre des chocs de cette molécule contre une même paroi est proportionnel à la vitesse. Ainsi la pression nécessaire pour maintenir l'équilibre est proportionnelle au nombre des molécules contenues sous l'unité de volume ou à la densité. C'est la loi de Mariotte. Elle est, en outre, proportionnelle à la masse des molécules et au carré de leur vitesse, ou, ce qui revient au même, à la force vive de ces molécules. Or la force vive est dépendante de la température, et, par conséquent, dans tous les gaz, la relation entre la pression et la température est la même ; d'où l'on peut déduire l'identité des coefficients de dilatation. »

Les expériences si ingénieuses et si variées du radiomètre de Crookes viennent à l'appui de ces idées, dont nous ne pouvons suivre ici le développement.

### Densité des gaz.

La détermination des densités des gaz et des vapeurs a acquis en chimie une grande importance, grâce à la loi de Gay-Lussac[1] et à certaines considérations théoriques fondées sur cette loi et dont il sera question plus tard. Il est donc intéressant de connaître les méthodes pratiques qui servent à obtenir ces données.

Le chimiste utilise la densité à l'état gazeux pour arrêter son choix entre diverses formules applicables à une même substance, et qui sont des multiples de l'une d'elles par des nombres entiers.

Envisagée ainsi, la détermination d'une densité gazeuse n'exige qu'un degré d'approximation ne réclamant pas l'emploi des méthodes délicates mises en pratique par Regnault ; elle devient réalisable d'une manière

1. Les volumes gazeux des corps qui réagissent les uns sur les autres sont toujours dans des rapports très-simples.

courante dans un laboratoire de chimie. C'est à ce point de vue seulement que nous nous en occuperons.

On exprime la densité d'un gaz ou d'une vapeur en indiquant le rapport entre le poids d'un volume donné de ce gaz et le poids d'un égal volume d'air. Il suffit de multiplier ce nombre par 0,001293, densité de l'air comparé à l'eau, pour obtenir le poids de l'unité de volume du gaz. Ce même nombre, divisé par la densité de l'hydrogène, 0,06927, fournit la densité du corps comparé à l'hydrogène.

Exemple. — La densité du chlore à 0° et 760 millimètres de pression est égale à 2,44. Cela veut dire qu'un volume quelconque de chlore pèse 2,44 fois plus que le même volume d'air à 0° et 760 millimètres de pression.

Le poids de 1 centimètre cube d'air à 0° et à 760 millimètres de pression est égal à $0^{gr},001293$. 1 centimètre cube de chlore, mesuré à 0° et à 760 millimètres de pression, pèse $2,44 \times 0,001293$.

La densité du chlore comparé à l'hydrogène est égale à

$$\frac{2,44}{0,06927} = 35,5.$$

Il suffit donc de connaître la densité d'un gaz comparé à l'air, celle de l'air par rapport à l'eau et celle de l'hydrogène par rapport à l'air.

Les procédés suivants permettent de déterminer approximativement la densité d'un gaz.

1° Un ballon d'une capacité de 300 centimètres cubes environ, et dont les parois ne sont pas trop épaisses, porte un col de 20 centimètres de long et d'un diamètre intérieur de 5 à 6 millimètres. Un robinet en verre, bien rodé et fermant hermétiquement, est soudé au milieu du col. On remplit le ballon sec avec du mercure sec et propre, et on le renverse sur la cuve à mercure.

Le gaz pur est introduit de façon à remplir la capacité du ballon et à amener le ménisque de la colonne mercurielle soulevée dans le col un peu au-dessous du robinet de verre qui est ouvert. On relève la température $t$, la pression barométrique H et la hauteur $h$ de la colonne soulevée au-dessus du niveau extérieur, et l'on ferme le robinet. Le ballon est alors retiré de la cuve, essuyé et pesé. Soit P le poids trouvé et V le volume du ballon jusqu'au robinet, volume déterminé par un jaugeage spécial.

Le volume occupé par le gaz ramené à 0° et à 760 millimètres de pression est

$$V_0 = \frac{V(H - h)}{760(1 + 0,00366t)}.$$

Le ballon est mis en communication avec une machine pneumatique; on fait alternativement le vide, que l'on remplace par de l'air sec à $t'$ degrés et à une pression barométrique H' pouvant être différente de H; enfin on prend le poids P' du ballon plein d'air.

On a évidemment

$$P - P' + \frac{VH'}{760(1 + 0,00366\,t')} \times 0,001293 = K$$

pour le poids du gaz occupant le volume $V_0$.

La densité par rapport à l'air sera

$$\frac{K}{V_0 \times 0,001293}$$

et la densité par rapport à l'hydrogène

$$\frac{K}{V_0 \times 0,001293 \times 0,06927}.$$

*Méthode de Bunsen.* — Lorsqu'on ne dispose que de quelques dizaines de centimètres cubes d'un gaz, on peut obtenir des résultats suffisamment exacts au moyen d'un procédé indiqué par Bunsen et fondé sur les vitesses d'écoulement des gaz par des orifices très-petits, percés en mince paroi. Les poids spécifiques de deux gaz sont entre eux comme les carrés des durées d'écoulement d'un même volume, à travers le même orifice et sous la même pression. Si l'un des gaz est l'air, dont la densité est égale à 1, le rapport des carrés des temps représente la densité cherchée.

L'appareil qui sert à ces déterminations se compose d'une cloche en verre (fig. 109 et 110) d'environ 70 centimètres cubes de capacité. Sur cette cloche, dont le col porte un robinet en verre, se trouve rodé à l'émeri un petit ajutage en verre, dont l'extrémité supérieure est fermée par une mince lame de platine dans laquelle est pratiqué l'orifice d'écoulement.

On place dans la cloche un flotteur en verre mince et léger qui porte trois repères bien visibles $\beta$, $\beta^1$ et $\beta^2$, le premier à la partie supérieure, les deux autres à la partie inférieure. Sur la cloche est marqué un trait $r$ au tiers environ de sa hauteur, à partir du robinet.

Pour opérer, on introduit le gaz, le robinet étant fermé; puis on enfonce la cloche dans une cuve profonde, jusqu'à ce que le trait $r$ vienne affleurer au niveau extérieur du mercure, et l'on maintient cette position dans laquelle le flotteur reste invisible. En ouvrant le robinet, le gaz s'écoule par l'orifice; le flotteur supporté par la colonne mercurielle intérieure, s'élève graduellement. Dès que le premier repère vient

se placer dans le champ de la lunette d'observation, on commence à compter le temps avec un chronomètre à secondes, et l'on termine

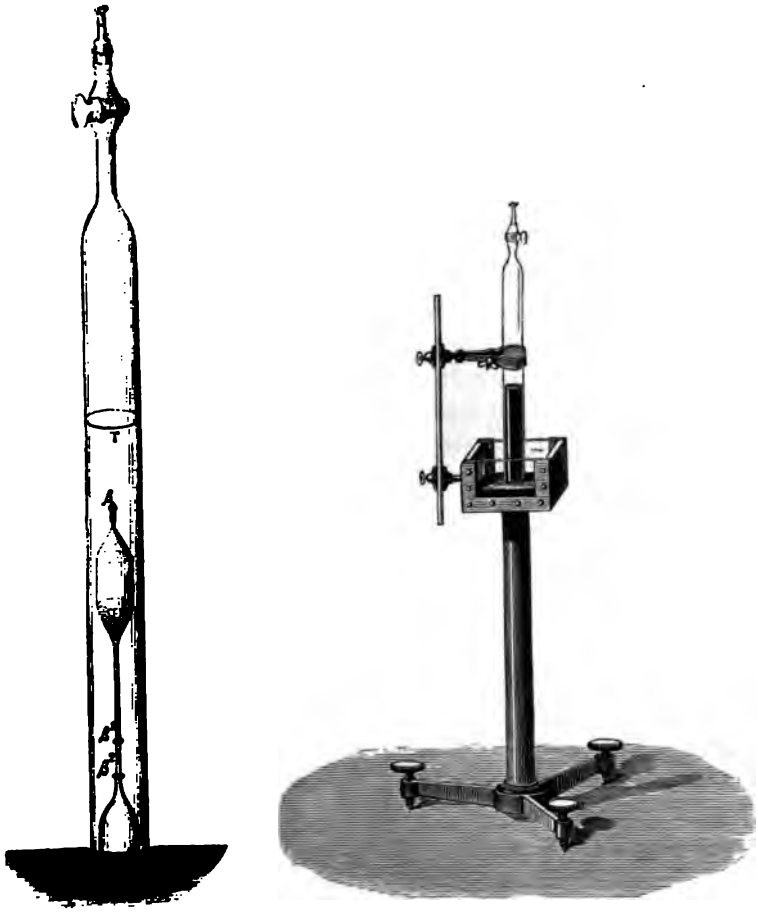


Fig. 109 et 110. — Appareil de Bunsen pour mesurer la densité des gaz.

l'expérience à l'apparition du troisième $\beta^2$. Deux déterminations, l'une avec le gaz, l'autre avec de l'air, suffisent.

Les nombres suivants donnent une idée du degré d'approximation que l'on peut espérer d'obtenir par ce procédé :

| | | |
|---|---|---|
| Air . . . . . | $t = 102{,}7$, | $\frac{t_1^2}{t^2} = 1{,}5292$; |
| Acide carbonique . . | $t_1 = 127$, | |
| Air . . . . . | $t = 105{,}5$, | $\frac{t_1^2}{t^2} = 0{,}0782$. |
| Hydrogène. . . . . | $t_1 = 29{,}5$, | |

### Densité des vapeurs.

*Méthodes de Gay-Lussac et Hofmann.* — Gay-Lussac détermine la densité des vapeurs en cherchant le volume occupé par la vapeur fournie par un poids connu de substance. à une température et à une pression connues.

La méthode de Gay-Lussac a été modifiée avantageusement par A. Hofmann, au point de vue des dispositions pratiques et de la simplicité de manipulation. Un tube fermé par un bout (fig. 111), de 1 mètre de haut et de 2 centimètres de diamètre, divisé dans toute sa hauteur en millimètres et en centimètres cubes, est entouré d'un manchon fixé par un bouchon à quelques centimètres au-dessus de son orifice. Le manchon dépasse l'extrémité fermée. On peut y faire circuler une vapeur émise par un corps liquide à point d'ébullition connu, tel que l'eau, l'alcool amylique, l'aniline. Le tube étant rempli de mercure et placé verticalement sur une petite cuve à mercure, on y introduit la matière volatile pesée, et contenue dans de petites ampoules fermées à l'émeri, en ayant soin d'incliner fortement le tube pendant l'ascension, afin d'éviter que l'ampoule ne s'ouvre trop tôt et que le mercure ne soit projeté violemment contre l'extrémité. Il ne reste plus qu'à chauffer par le courant ascendant de vapeur. Lorsque la colonne mercurielle a pris une position fixe, on note :

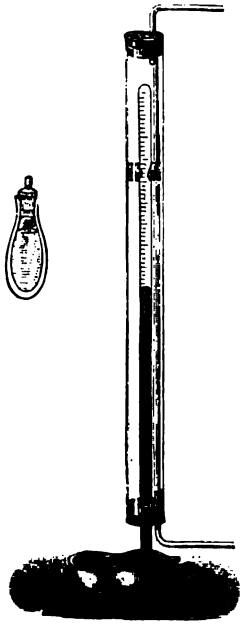


Fig. 111. — Appareil Hofmann pour la détermination des densités de vapeur.

1° La hauteur $h$ de la colonne de mercure soulevée au-dessus du niveau extérieur ;

2° Le volume apparent occupé par la vapeur ;

3° La pression atmosphérique.

On n'a pas à se préoccuper de la température, qui est fournie par le point d'ébullition du liquide employé.

Soient :

P le poids de la matière ;

V le volume apparent occupé par la vapeur, en centimètres cubes ;

$$K = \left\{ \begin{array}{l} 0{,}0000276 \text{ de } 0 \text{ à } 100^\circ \\ 0{,}0000284 \text{ de } 0 \text{ à } 150^\circ \end{array} \right\} \text{ le coefficient de dilatation cubique du verre ;}$$

T la température de la vapeur employée pour chauffer ;
$h$ la hauteur de la colonne mercurielle soulevée ;
$h'$ cette même hauteur réduite à zéro :

$$h' = \frac{h \times 5550}{5550 + T};$$

H la hauteur barométrique réduite à zéro.

Le volume apparent V déterminé à zéro est en réalité à T° égal à $V(1 + KT)$ ; par conséquent

$$M = \frac{V(1 + KT)(H - h')}{(1 + 0{,}00366\,T)760} \times 0{,}0012932$$

représente le poids d'un volume d'air égal à celui de la vapeur dans les mêmes conditions. La densité cherchée est $\frac{P}{M}$.

Lorsque la température dépasse 100°, la tension de la vapeur de mercure n'est plus négligeable, et il convient d'en tenir compte dans les corrections.

FORCE ÉLASTIQUE EN MILLIMÈTRES DE LA VAPEUR DE MERCURE.

| Degrés. | Millim. | Degrés. | Millim |
|---|---|---|---|
| 100° | 0,746 | 220° | 34,70 |
| 110 | 1,073 | 230 | 45,35 |
| 120 | 1,534 | 240 | 58,82 |
| 130 | 2,175 | 250 | 75,75 |
| 140 | 3,059 | 260 | 96,73 |
| 150 | 4,266 | 270 | 123,01 |
| 160 | 5,900 | 280 | 155,17 |
| 170 | 8,091 | 290 | 194,46 |
| 180 | 11,001 | 300 | 242,15 |
| 190 | 14,84 | 310 | 299,69 |
| 200 | 19,90 | 320 | 368,73 |
| 210 | 26,35 | | |

*Méthode de M. Dumas.* — Elle consiste essentiellement à déterminer le poids d'un volume connu de vapeur. Les résultats sont très-précis, et le seul reproche qu'on puisse lui faire, c'est d'exiger une quantité assez notable de matière (20 à 25 grammes), qui du reste n'est pas perdue avec le dispositif de la figure 112, permettant de condenser une partie de la vapeur sortant du ballon. Mais les chimistes savent qu'il n'est pas toujours facile de se procurer une aussi forte dose de certains produits.

Un ballon de 250 à 300 centimètres cubes, dont le col est étiré près de son origine en pointe effilée et convenablement recourbée, est pesé plein d'air sec à $t°$ et à la pression barométrique H du moment ; soit P ce poids. On y introduit 20 à 25 grammes de liquide, en plongeant la pointe dans le liquide, après avoir fait un vide partiel par chauffage. Le

récipient est placé dans un support en métal qui le maintient et perm de le plonger, jusqu'au-dessus de l'origine du col, dans un bain d'hui chauffé sur un fourneau. La température est élevée graduellement d'une manière continue ju qu'à environ 50° au-dess du point d'ébullition du l quide. L'huile du bain e remuée et mélangée avec un spatule. A ce moment, o abaisse le feu pour obteni une température à peu prè stationnaire pendant quel ques instants; on chass avec une petite lampe alcool les gouttelettes l quides condensées dans l tube étiré; on note la tem pérature T du bain, la pres sion barométrique H', et e même temps on ferme l ballon, en fondant le tub effilé en un de ses points. La portion détachée est conservée pour l pesée.

Fig. 112. — Appareil de M. Dumas pour la densité des vapeurs.

Le ballon sorti du bain, refroidi et bien nettoyé, est pesé avec le bou du tube enlevé par soudure. Soit P' le poids trouvé. En cassant sous l mercure la pointe du ballon, le métal liquide vient remplir complète ment l'espace libre, si l'air a été entièrement expulsé par le courant d vapeur. Cette condition doit être toujours à peu près remplie. S'il rest une bulle d'air d'un volume sensible, il convient de la mesurer dan une petite éprouvette graduée, pour en tenir compte.

Enfin, le mercure du ballon est versé dans une éprouvette à pie divisée, ce qui fournit le volume intérieur V du ballon.

Le poids de l'air sec contenu dans le ballon pendant la première pesée es

$$M = \frac{V(1+Kt)+H}{(1+0,00367t)760} \times 0,0012932.$$

$P' - P + M =$ poids de la vapeur contenue dans le ballon.

$$N = \frac{V(1+KT) \times H'}{(1+0,00367T)760} \times 0,0012932 =$$ poids d'un volume d'air ég à celui de la vapeur dans les mêmes conditions.

$$\frac{P' - P + M}{N} =$$ densité cherchée.

S'il est resté une bulle d'air d'un volume $v$ à $t'$ degrés et à la pression $H''$, elle pèse

$$\pi = \frac{vH''}{(1+0{,}00367t')760} \times 0{,}0012932.$$

Dans ce cas, la densité cherchée est donnée par l'expression

$$\frac{P' - P + M - \pi}{N - \pi}.$$

MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont appliqué la méthode de M. Dumas à la mesure des densités à haute température. Le ballon en verre est remplacé par un ballon en porcelaine verni intérieurement et extérieurement. Au lieu de bain d'huile, on fait usage des vapeurs de liquides à points d'ébullition élevés, mais connus, tels que les vapeurs de mercure, de soufre, de cadmium, de zinc. Le ballon (fig. 113) est fixé par son col avec du lut au centre du couvercle d'une chaudière en fer contenant le métal ou le soufre en ébullition, et portant à la partie supérieure un tube en fer incliné à 45° environ, pour la condensation des vapeurs. Au moment voulu, l'extrémité ouverte du ballon, sur laquelle repose un petit bouchon conique en porcelaine, est fermée au moyen du dard du chalumeau oxyhydrique.

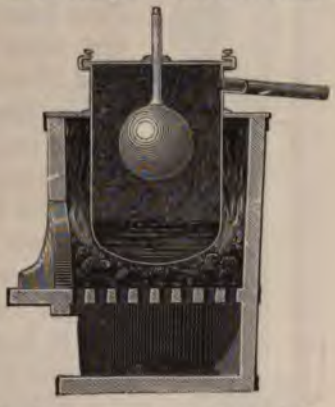


Fig. 113. — Appareil de MM. H. Sainte-Claire Deville pour la densité des vapeurs à haute température.

Les températures d'ébullition des corps employés en vapeur, comme milieu de chauffage, sont : pour le mercure, 350° ; pour le soufre, 444° ; pour le cadmium, 860° ; pour le zinc, 1040°. Les calculs sont les mêmes que dans la méthode de M. Dumas.

*Procédé de M. V. Meyer.* — Le procédé suivant est d'une exécution rapide et facile ; il n'exige que peu de matière (quelques centigrammes), et s'applique aussi bien aux corps bouillant au-dessous de 300° qu'à ceux bouillant au-dessus de cette température.

Fig. 114. — Godets pour peser la matière.

La matière est pesée exactement dans un petit godet en verre représenté en grandeur naturelle dans la figure 114. On en emploie de diverses

capacités, suivant la densité de vapeur probable, la substance devant remplir le godet et la vapeur ne devant pas occuper un volume trop considérable. Si la matière est fixe et solide à la température ordinaire, on fait usage de godets ouverts; dans le cas contraire, il est nécessaire de les fermer au moyen d'un petit bouchon en verre rodé, comme dans le procédé Hofmann.

On introduit la matière dans la courte et grosse branche du tube coudé de la figure 115. Cet appareil se compose, comme on le voit, de deux tubes en verre, de diamètres différents, soudés l'un à l'autre, communiquant entre eux et disposés parallèlement. Sa forme rappelle celle d'une burette de Gay-Lussac courte, dont la branche large serait fermée par en haut. Le gros tube a environ 35 centimètres cubes de capacité, tandis que le tube étroit a un diamètre de 5 à 6 millimètres et dépasse un peu l'autre en hauteur.

Fig. 115. — Récipient Meyer pour la densité de vapeur.

Après avoir taré à $0^{gr},1$ près l'appareil contenant le godet, on le remplit de mercure sec. A cet effet, une pointe capillaire ouverte a été ménagée à la partie supérieure du gros tube; en versant du mercure par l'orifice du tube étroit, l'air peut s'échapper, et lorsque le métal atteint l'orifice capillaire, on ferme celle-ci au moyen d'un trait de chalumeau.

Il ne reste plus qu'à tarer de nouveau le système rempli de mercure, et à le porter à une température connue, supérieure au point d'ébullition du corps examiné. La vapeur en se formant expulse une certaine quantité de mercure dont le poids, déterminé par une nouvelle pesée, permet de calculer le volume de cette vapeur.

Comme moyen de chauffage à des températures connues et fixes, M. Meyer emploie, comme MM. Deville et Hofmann, divers liquides dont les points d'ébullition sont bien déterminés, tels que l'eau, le benzoate d'éthyle bouillant à 213°, l'aniline bouillant à 182°, le benzoate d'amyle qui bout à 253°, et la diphénylamine bouillant à 290°.

On verse 50 à 60 centimètres cubes de l'un de ces corps dans un matras d'une capacité de 80 centimètres cubes, muni d'un col long de 75 centimètres, avec un diamètre de 42 millimètres.

Le double tube récipient, suspendu verticalement par un fil métallique assujetti à une potence, est plongé dans le matras à quelques centimètres du niveau du liquide que l'on porte à l'ébullition. Lorsque les vapeurs l'enveloppent de toutes parts et que le mercure

cesse de s'écouler par l'extrémité ouverte de la branche étroite, on retire le système et on le tare après refroidissement, à 1 décigramme près, en notant la pression barométrique et la température de l'air ambiant (fig. 116).

Reste à connaître la différence de niveau du mercure dans les deux branches, pendant que le corps était réduit en vapeur. La colonne soulevée exerçait, en effet, sa pression sur la vapeur, et doit être ajoutée à la pression barométrique. A cet effet, on ouvre la pointe capillaire et, en inclinant convenablement l'appareil, on amène le mercure à remplir entièrement la branche étroite, comme cela était réalisé au moment où l'écoulement du mercure cessait; on marque alors le niveau dans la grosse branche et l'on mesure la distance verticale de ce repère à l'extrémité ouverte.

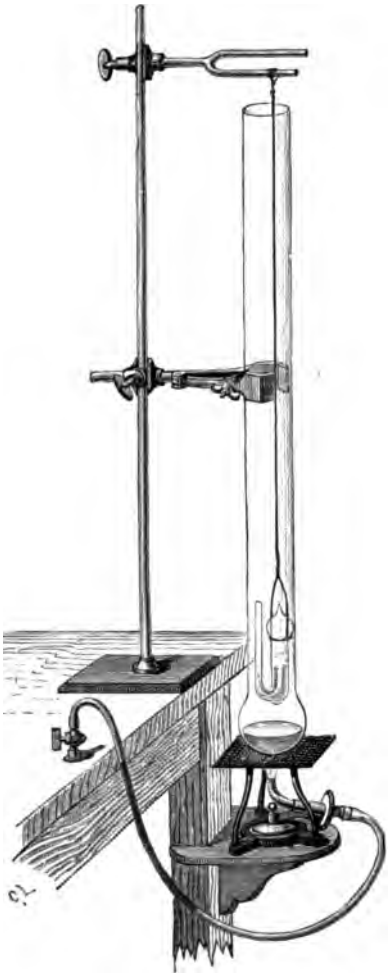


Fig. 116. — Appareil de V. Meyer pour les densités de vapeur.

Les données de l'expérience sont :

P, poids de la substance;

T, température d'ébullition du liquide externe contenu dans le matras;

*t*, température de l'air ambiant;

H, pression barométrique réduite à zéro;

*h*, différence de niveau du mercure dans les deux branches à la fin de l'expérience;

*h'*, tension de la vapeur mercurielle à T°;

*a*, poids du mercure employé;

*q*, poids du mercure remplissant le godet qui contenait la matière;

*r*, poids du mercure restant dans le tube.

On tire de là :

$$d = \frac{P.760(1+0{,}00367T)13{,}59}{(H+h+h')0{,}0012932\left[(a+q)\{1+0{,}0000303(T-t)\}-r\{1+0{,}00018(T-t)\}\right]\left[1+0{,}00018t\right]}$$

0,0000303 = coefficient de dilatation cubique du verre;
0,00018 = — — — du mercure au-dessous de 240°,
0,00019 = — — — — au-dessus de 240°.

Pour des températures plus élevées Meyer emploie la vapeur de soufre bouillant (444°) et remplace le mercure par l'alliage de Wood, fondant à 70°, et composé de :

| | |
|---|---|
| Bismuth. . . . . | 15 parties. |
| Plomb. . . . . | 8 — |
| Étain. . . . . | 4 — |
| Cadmium . . . . . | 3 — |

Le tube récipient a la forme de la figure 118; la capacité de l'espace sphérique est de 25 centimètres cubes, la longueur du tube étroit est

Fig. 117. — Récipient V. Meyer pour la mesure des densités de vapeur à haute température.

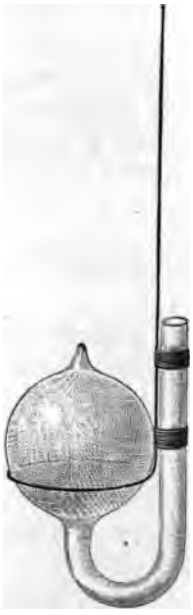


Fig. 118. — Appareil V. Meyer pour la détermination des densités de vapeur à haute température.

de 67 millimètres et son diamètre est de 6 à 7 millimètres. La manipulation est à peu près la même que plus haut, sauf que le tube récipient est rempli avec de l'alliage fondu à 98°. On chauffe dans la vapeur de soufre bouillant, en employant un appareil analogue à ceux dont s'est

servi M. Deville, et que l'on peut construire avec des bouteilles à mercure[1], ou l'appareil de la figure 117.

| | |
|---|---|
| 1 gramme d'alliage de Wood occupe à 444° un volume de. . . . | 0,1092 |
| Densité de l'alliage à 100°. . . . . | 9,608 |
| — — à 444°. . . . . | 9,158 |

Les données étant les mêmes que plus haut, avec cette différence que $a$ et $r$ sont des poids d'alliage fusible au lieu d'être des poids de mercure, la formule qui donne la densité est la suivante :

$$d = \frac{P.760(1+0{,}00366\,.\,444{,}2)}{0{,}0012932\left(H+\frac{2h}{3}\right)\left[\left(\frac{a}{9{,}608}+\frac{q}{13{,}6}\right)\left(1+346{,}2\,.\,0{,}0000303\right)-\frac{r}{9{,}158}\right]}.$$

Le récipient ayant été rempli à 98°, la différence

$$T-t=444{,}2-98=346{,}2.$$

### Diffusion des gaz.

Berthollet a démontré, par une expérience restée célèbre, que les gaz tendent à se mélanger d'une façon complète et intime, même lorsqu'ils sont superposés dans l'ordre de leurs densités. Ayant rempli deux ballons d'égale capacité, l'un d'acide carbonique, l'autre d'hydrogène, et les ayant disposés l'un au-dessus de l'autre, celui qui renfermait l'hydrogène étant placé en haut, il établit la communication entre les vases par l'intermédiaire d'un tube étroit. L'appareil était monté dans les caves de l'Observatoire de Paris, où la température se maintient constante pendant des années. Malgré ces conditions, toutes opposées à un mélange mécanique, les deux gaz se trouvèrent au bout d'un certain temps en proportions égales dans chaque ballon.

Cet effet se produit encore, si l'on sépare les deux gaz, non plus par un tube étroit, mais par une cloison poreuse, un septum pouvant opposer une résistance sérieuse à leur passage.

Les expériences suivantes, que l'on fait ordinairement dans les cours de chimie, prouvent d'une façon frappante la rapidité avec laquelle les gaz traversent certaines parois solides, mais perméables aux fluides.

Un vase poreux de pile Bunsen A est fermé par un bouchon de liège bien mastiqué; dans ce bouchon est fixé un tube droit C en verre de 1 mètre de hauteur environ dont l'extrémité libre plonge dans de l'eau, ainsi qu'un tube B à angle droit pénétrant jusqu'au fond du vase poreux.

1. Voy., pour plus de détails, *Berichte der Deutschen Chemische Gesellschaft* zu Berlin 9e année, p. 1216.

L'appareil est disposé comme l'indique la figure 119. On fait passe travers le cylindre un courant d'hydrogène qui entre par B et sort l'extrémité immergée du tube C. Si au moyen d'un robinet on fer brusquement la communication du tube B avec l'appareil à hydrogè on voit aussitôt l'eau s'élever dans le tube C sous l'influence d'une fo diminution de la force élastique du gaz intérieur. Cette diminution peut s'expliquer que par l'écoulement rapide du gaz hydrogène à trav les pores du cylindre.

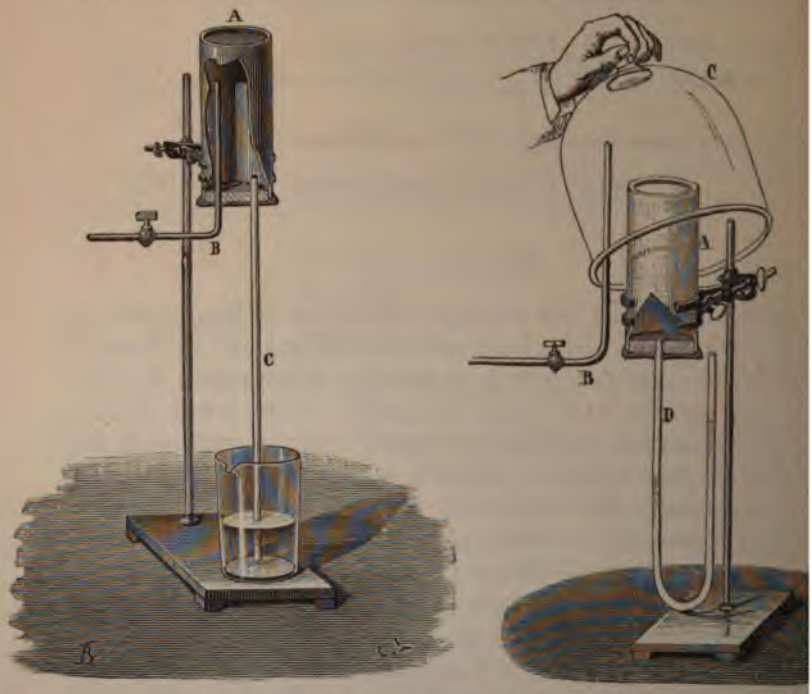



Fig. 119 et 120. — Appareils pour la diffusion de l'hydrogène.

Voici la même démonstration renversée. Le vase poreux A est mi communication avec un tube en U, D, contenant de l'eau, comme le mo la figure 120 ; il est plein d'air à la pression atmosphérique, et le ni du liquide dans les deux branches est à la même hauteur. Envelop le cylindre d'une atmosphère d'hydrogène, en le coiffant avec une cloc pleine de ce gaz : aussitôt le niveau baisse dans la branche qui com nique directement avec le vase et s'élève dans l'autre. L'hydrogène nètre donc dans ce vase, et augmente la force élastique du gaz renfer

On a fondé sur ce principe un petit appareil nommé cherche-fuite cherche-grisou, permettant de reconnaître dans l'atmosphère la prés

de gaz facilement diffusibles, tels que l'hydrogène protocarboné. Un espace clos est fermé sur une de ses faces par une plaque poreuse, et communique avec un petit manomètre à mercure, à air libre. Lorsque la pression augmente à l'intérieur par absorption de gaz, le mercure s'élève dans la branche libre du manomètre, et établit le contact qui permet à une sonnerie électrique de fonctionner.

M. Deville et M. Cailletet ont montré par d'ingénieuses expériences que certains métaux, qui à la température ordinaire opposent au passage des gaz une résistance à peu près complète, deviennent perméables à de hautes températures, et se laissent traverser comme un tamis par un liquide. Si, par exemple, nous remplissons d'hydrogène un tube horizontal en platine T, portant à l'une de ses extrémités un tube en verre M, courbé à angle droit et dont la branche verticale, longue de 76 centimètres, plonge dans du mercure, aucun effet ne sera appréciable à froid; mais vient-on à chauffer le tube en platine au rouge vif, on verra le mercure s'élever peu à peu dans le tube en verre et accuser une diminution notable dans la pression interne. La figure 121 montre la disposition de cette expérience.

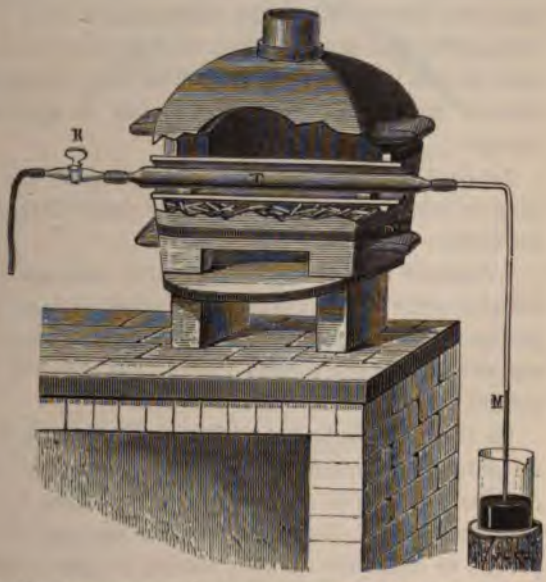


Fig. 121. — Appareil pour démontrer la perméabilité des métaux rouges.

Avec un tube en fer ou en acier on observe des phénomènes semblables au rouge vif. L'oxyde de carbone traverse facilement la fonte rouge. Cette dernière observation est importante au point de vue hygiénique et condamne l'emploi des poêles de fonte dans le chauffage des appartements.

Des faits que nous venons de décrire rapidement, ressort non-seulement la démonstration du facile passage des gaz à travers les cloisons poreuses, mais encore celle de la différence de vitesse avec laquelle s'effectue ce passage pour les divers gaz. En effet, si l'air atmosphérique

entrait ou sortait aussi vite que l'hydrogène, on n'observerait aucun changement de pression. Le sens de ces changements prouve que l'hydrogène se diffuse beaucoup plus vite que l'air. Graham a étudié la question à ce point de vue.

Ses expériences étaient faites avec des tubes longs de 25 à 30 centimètres, ouverts à un bout et fermés à l'autre par un septum en plâtre gâché et séché ou en graphite artificiel comprimé de M. Brockedon de 1/2 millimètre d'épaisseur. Le tube est rempli du gaz soumis à l'expérience et plongé par son extrémité ouverte dans une cuvette à mercure; l'autre extrémité communique avec l'atmosphère. L'inégale diffusibilité des gaz et de l'air tend à produire un vide ou une pression dans le tube; on compense la différence en enfonçant ou en soulevant celui-ci dans la cuve, à mesure que le niveau interne du mercure change.

Au bout d'un temps suffisamment long, le gaz primitivement contenu dans le tube est entièrement diffusé dans l'atmosphère et remplacé par un certain volume d'air.

L'éminent savant anglais a trouvé ainsi qu'il existe un rapport déterminé entre le volume d'air qui pénètre dans le tube et le volume de gaz qui se diffuse dans l'atmosphère. Il se rapproche sensiblement du rapport inverse des racines carrées des densités des deux gaz entrant et sortant[1].

Ce résultat conduisait à faire admettre qu'un gaz se répand dans un autre, chimiquement différent, d'après les lois qui président à son écoulement dans le vide, à travers un orifice très-petit percé en mince paroi, et que les vitesses relatives ne sont pas modifiées. Un diaphragme poreux se comporterait donc envers les gaz comme un système d'orifices infiniment petits percés en mince paroi, et non comme un système de tubes capillaires, pour lesquels la loi de la raison inverse des racines carrées des densités ne se vérifie pas.

Cette conséquence peu probable à priori conduisit Bunsen à reprendre la question. L'appareil employé par ce dernier savant est appelé *diffusiomètre*. Il se compose d'un tube en verre gradué et jaugé *g* (fig. 122), fermé par un diaphragme en plâtre *b* et relié hermétiquement par un caoutchouc à la pièce tubulée *e*. On peut ainsi amener au-dessus du diaphragme un courant de gaz, par l'intermédiaire d'un mince tube en caoutchouc *d* fixé dans l'une des tubulures de *e*. Le bouchon de verre rodé *o*, qu'on peut soulever ou abaisser avec la tige *t*, sert à interrompre ou à établir à volonté la communication entre le courant de gaz et le diaphragme. Une tubulure latérale *h* fixée au tube *g*, au-

1. Graham, *De la loi de diffusion des gaz.* (*Philosophical Magazine*, t. II, p. 175, 269, 351.)

dessous de *b*, permet de puiser du gaz dans l'intérieur du diffusiomètre ; cette tubulure est maintenue fermée par une pince-robinet. L'extrémité ouverte du tube *g* plonge dans une cuve à mercure profonde. Au moyen d'un dispositif spécial, on peut élever ou abaisser rapidement le tube *g* dans la cuvette à mercure, et maintenir constante la différence des niveaux. A cet effet, le tube *g* est fixé par un fil de fer recourbé à l'extrémité inférieure d'une verge en bois verticale, passant à frottement doux à travers deux anneaux (fig. 123). Entre les deux bras invariablement reliés à la verge en bois est tendue une corde de violon qui s'enroule sur un axe horizontal. L'extrémité de cet axe porte une roue dont la circonférence frotte contre un ressort. En tournant la roue à droite ou à gauche, on communique à la verge un mouvement ascendant ou descendant qui entraîne le tube dans le même sens.

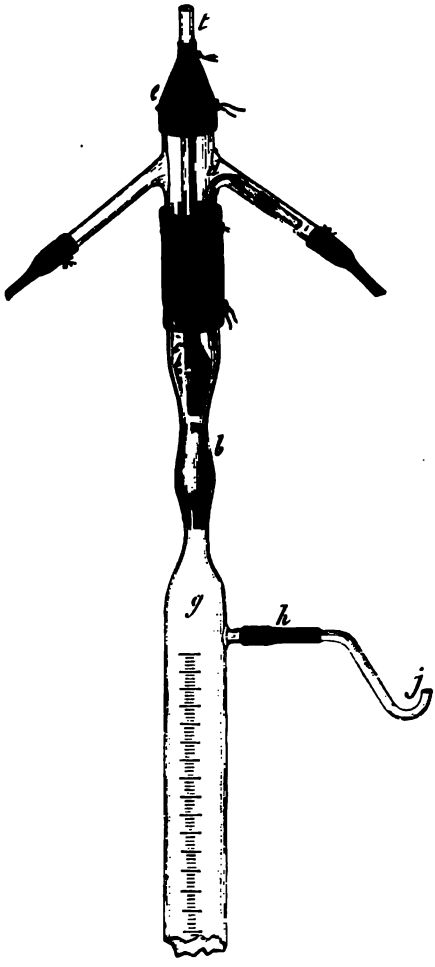


Fig. 122. — Diffusiomètre de Bunsen.

Bunsen a établi ainsi les règles suivantes :

1° Les parois des pores d'un diaphragme traversé par des gaz ne sont pas le siège d'attractions spécifiques capables d'exercer une influence perturbatrice sur les phénomènes de diffusion.

2° En dirigeant au-dessus du diaphragme un courant d'un gaz déterminé (oxygène, hydrogène, acide carbonique, etc.), à la pression ordinaire, et en observant la vitesse avec laquelle il pénètre dans le diffusiomètre contenant le même gaz, sous une pression plus faible, mais maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience, on constate qu'entre

certaines limites la vitesse avec laquelle un gaz traverse un diaphragme poreux est proportionnelle : 1° à la différence de pression du gaz au-dessus et au-dessous du diaphragme ; 2° à un coefficient de frottement dépendant à la fois de la nature du gaz et de celle du diaphragme.

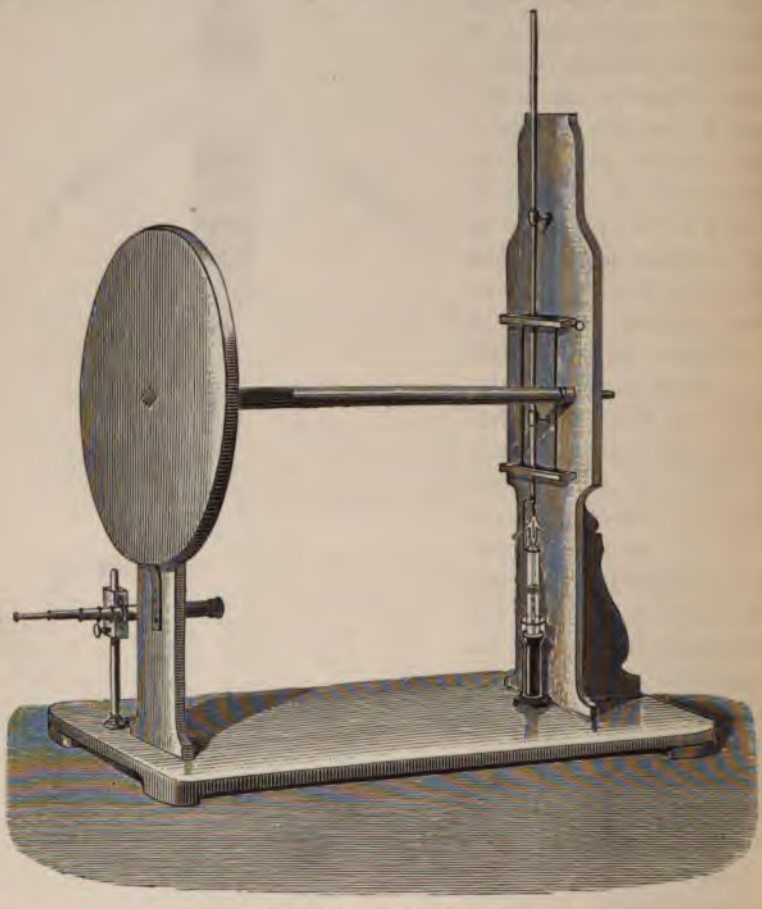


Fig. 125. — Diffusiomètre de Bunsen.

3° L'échange de deux gaz par diffusion se fait suivant un rapport constant, pendant toute la durée de l'expérience ; mais ce rapport ne vérifie pas la loi de la raison inverse des racines carrées. Ainsi pour l'oxygène et l'hydrogène on trouve 3,34, au lieu de

$$\frac{1}{\sqrt{0,06927}} = 3,86.$$

En appliquant aux pressions partielles de gaz mélangés, entre les

mêmes limites, les propositions du paragraphe 2° relatives aux vitesses de diffusion d'un gaz unique, on arrive à calculer avec une approximation satisfaisante les résultats expérimentaux.

En résumé, d'après Bunsen, le septum n'exerce aucune attraction particulière sur les gaz qu'il sépare, et se comporte comme un système de tubes capillaires très-fins. Les phénomènes peuvent se calculer d'après les données suivantes : Les vitesses avec lesquelles les gaz passent à travers la paroi sont, entre certaines limites, proportionnelles aux pressions partielles de chaque gaz des deux cotés de la paroi, et proportionnelles à un coefficient variable avec la nature de la cloison et l'espèce du gaz.

Depuis les recherches de M. Bunsen que nous venons de résumer, M. Graham a publié de nouvelles expériences sur la diffusion des gaz, faites en utilisant les perfectionnements introduits par le savant allemand dans la construction du diffusiomètre[1].

Voici les conclusions auxquelles arrive Graham et qui établissent les véritables lois de la diffusion gazeuse. En supposant que le vide soit maintenu d'un côté du diaphragme poreux, tandis que de l'air ou un autre gaz soumis à une pression constante se trouve en contact avec l'autre côté, le passage du gaz dans l'espace vide peut s'effectuer de trois manières :

1° Le gaz entre dans le vide en passant par une seule ouverture très-petite, percée en mince paroi, telle qu'une piqûre faite avec une pointe en acier très-fine dans une feuille de platine. La rapidité du passage des différents gaz dépend alors de leur densité ; elle est en raison inverse de la racine carrée de ces densités, comme on l'a démontré expérimentalement et comme John Robinson l'a déduit du théorème de Torricelli. Graham donne à ce phénomène le nom d'*effusion*. C'est le gaz en masse qui participe au mouvement de transport d'un côté de la paroi à l'autre.

2° Si l'orifice d'écoulement est percé en parois de plus en plus épaisses, il se convertit ainsi en tube, et les vitesses d'effusion sont soumises à des perturbations. On observe cependant de nouveau un rapport constant entre les vitesses d'écoulement des différents gaz lorsque le tube capillaire acquiert une longueur assez considérable, qui dépasse au moins 4000 fois le diamètre. Ces nouveaux rapports constituent ce que le savant anglais nomme les *lois de la transpiration capillaire des gaz ;* elles ne semblent pas être influencées par la nature et la composition des parois.

Les rapports des vitesses de transpiration ne dépendent pas de la den-

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 154, et t. II, p. 107.

sité des gaz et n'offrent aucune relation constante avec les autres propriétés connues de ces mêmes gaz. Les vitesses sont en réalité très-différentes des vitesses d'effusion, comme le montre le tableau suivant, où la vitesse de transpiration de l'oxygène est prise pour unité :

| Noms des gaz. | Vitesses de transpiration. |
|---|---|
| Oxygène | 1 |
| Chlore | 1,5 |
| Hydrogène | 2,26 |
| Vapeur d'éther à basse température | à peu près comme l'hydrogène. |
| Azote et oxyde de carbone | 1,1 |
| Gaz oléfiant, ammoniaque et cyanogène | 2,0 |
| Acide carbonique | 1,376 |
| Gaz des marais | 1,815 |

Pour le même gaz, et pour des volumes égaux, la transpirabilité croît avec l'augmentation de la densité due à la pression ou à un abaissement de température.

Les tubes capillaires offrent au passage des gaz une résistance analogue à celle du frottement, proportionnelle aux surfaces et augmentant par conséquent à mesure que les tubes augmentent de nombre et diminuent de diamètre sur une section totale constante. M. Poiseuille a observé que la résistance au passage d'un liquide par un tube capillaire est équivalente à une diminution d'un quart du diamètre du tube. Pour les gaz, cette résistance s'accroît aussi très-rapidement, mais on n'a pas déterminé la loi de cet accroissement. Il résulte néanmoins avec certitude des faits connus qu'en diminuant de plus en plus, et pour ainsi dire indéfiniment, le diamètre des tubes capillaires on ralentit à peu près indéfiniment l'écoulement du fluide, au point de le rendre inappréciable. On peut donc concevoir un assemblage de tubes capillaires assez nombreux pour que leurs sections réunies constituent une large surface, tandis que chaque tube individuel est trop étroit pour permettre un écoulement sensible, même sous pression.

Une plaque de graphite artificiel réalise ces conditions et ne se prête plus qu'au troisième mode de passage, c'est-à-dire à la *diffusion moléculaire*.

3° Dans ce cas, les particules de gaz animées, d'après l'hypothèse de Bernoulli, d'un mouvement propre de translation sont projetées à travers les canaux ouverts et finissent par s'échapper. Ce transport moléculaire n'éprouve aucune altération lorsque les deux surfaces de la plaque poreuse se trouvent en contact avec le même gaz ou lorsque les gaz sont de nature différente des deux côtés du septum; mais, au lieu d'un transport dans une seule direction, il se fait alors un transport en deux

sens inverses. Si de plus les densités ou les vitesses moléculaires des deux gaz sont distinctes, la pénétration réciproque cesse d'être égale dans les deux sens.

Grâce à l'emploi des plaques de graphite artificiel comprimé, Graham a trouvé pour l'oxygène, l'acide carbonique et l'hydrogène des nombres qui vérifient très-approximativement la loi qu'il avait indiquée d'abord. Les rapports des vitesses de diffusion sont inverses des rapports des racines carrées des densités, comme pour l'effusion.

1° SOUS UNE PRESSION DE 10 CENT. DE MERCURE.

| Noms des gaz. | Temps employé pour le passage moléculaire à travers une plaque de graphite de 1/2 millim. d'épaisseur. | Racine carrée de la densité; celle de l'oxygène = 1. |
|---|---|---|
| Oxygène | 1 | 1 |
| Acide carbonique | 1,1886 | 1,1760 |
| Hydrogène | 0,2472 | 0,2502 |

2° SOUS UNE PRESSION DE 76 CENT. DE MERCURE.

| | | |
|---|---|---|
| Oxygène | 1 | 1 |
| Acide carbonique | 1,186 | 1,176 |
| Hydrogène | 0,2505 | 0,2502 |
| Air | 0,9501 | 0,9507 |

La durée du passage d'un gaz à travers le graphite ne présente donc aucune relation avec le temps exigé pour la transpiration capillaire de ce même gaz. On peut comparer le graphite à un tamis moléculaire, qui ne laisse passer que des molécules. Avec une plaque en stuc la pénétration des gaz est beaucoup plus rapide; les volumes d'air et d'hydrogène passant dans le même temps ont été trouvés dans le rapport de 1 à 2,891.

Le dernier nombre relatif à l'hydrogène est intermédiaire entre celui de la transpiration (2,04) et celui de la diffusion (3,8); il indique que le passage des gaz à travers le stuc n'est pas un résultat dû à une cause unique, mais un effet complexe de deux causes réunies.

C'est ainsi que l'on peut expliquer la divergence des résultats obtenus par deux expérimentateurs aussi habiles que Bunsen et Graham. Dans les expériences du premier, les effets de la transpiration n'avaient pas été complètement éliminés, à cause de l'emploi d'un septum en plâtre; de là des nombres intermédiaires.

La diffusion peut recevoir des applications importantes dans la solution de certaines questions d'analyse. Ainsi un gaz qui, à l'analyse eudiométrique, se révèle comme formé de 2 atomes de carbone et de 6 atomes d'hydrogène, peut être ou un composé unique $C^2H^6$, ou un mélange de $C^2H^4$ avec $H^2$ ou de $CH^4$ avec 1/2 $C^2H^4$, ou encore de $C^2H^2$ avec $H^4$.

En soumettant ce gaz à la diffusion à travers une cloison poreuse, de deux choses l'une : ou sa composition restera la même, ou elle sera modifiée, par le fait de l'inégale diffusibilité des principes constitutifs du mélange. Dans le premier cas on sera certain de manier un composé unique $C^2H^6$.

Si l'on veut appliquer la diffusion gazeuse comme méthode pratique d'analyse (*atmolyse*) pour la séparation des gaz mélangés, l'opération doit se faire d'une manière continue. On réussit assez bien en employant le tuyau d'une pipe à fumer hollandaise. On prend un semblable tuyau long de 60 à 70 centimètres sur $2^{mm},5$ de diamètre intérieur; on le fixe à l'aide de deux bouchons percés dans l'axe d'un tube en verre plus court et plus large (3 à 4 centimètres de diamètre). L'espace annulaire est mis en communication avec une pompe à mercure d'Alvergniat ou de Sprengel, au moyen d'un petit tube traversant l'un des bouchons. Ceux-ci sont du reste solidement et hermétiquement mastiqués. Un vide convenable étant fait et maintenu dans l'espace annulaire externe, on fait passer le mélange gazeux à l'intérieur du tuyau, avec une vitesse déterminée. Il s'établit ainsi un véritable triage : les gaz les plus légers traversent de préférence les parois poreuses, tandis que les gaz les plus lourds se concentrent dans le tube et sortent par son extrémité opposée.

Ainsi, avec de l'air atmosphérique, on peut obtenir à la sortie un mélange gazeux contenant de 23,1 à 24,5 pour 100 d'oxygène, suivant la longueur du tube atmolyseur et la vitesse d'écoulement (1 à 1/4 de litre par heure).

Un mélange à volumes égaux d'hydrogène et d'oxygène a fourni à l'issue un gaz contenant 95 pour 100 d'oxygène et 5 d'hydrogène. Il est du reste évident que la masse du gaz qui entre dans le tube est toujours très-supérieure à celle qui en sort.

Dans tout ce qui précède, on a admis que la cloison poreuse n'exerce aucune attraction spéciale sur tel ou tel gaz. Il n'en est pas toujours ainsi : dans les expériences faites avec le platine ou le fer incandescents l'hydrogène est le seul gaz qui traverse le métal ; il en est de même pour le palladium et l'hydrogène.

Certains corps employés comme septum produisent une véritable dialyse, qui ne s'exerce pas toujours dans le sens prévu par les densités gazeuses. La soie enduite de caoutchouc se laisse plus facilement traverser par l'oxygène que par l'azote. Un ballon en taffetas caoutchouqué, dans lequel on puise l'air au moyen d'une trompe à mercure, fournit un gaz plus riche en oxygène que l'air atmosphérique et renfermant près de 41 pour 100 d'oxygène.

Le phénomène, quand il prend ces allures, peut être comparé à ce

qui se passe dans une bulle de savon gonflée à l'acide carbonique. Le gaz carbonique passe de l'intérieur à l'extérieur beaucoup plus rapidement que l'air externe ne pénètre dans la bulle. L'acide carbonique se dissout dans le septum liquide et vient s'échapper à la surface en contact avec l'atmosphère, comme il s'échappe d'une solution d'eau gazeuse en contact avec l'air.

Le septum agit d'une façon spéciale, pour ainsi dire chimique, sur le gaz, en y provoquant un travail interne. Ces sortes de diffusions restent encore dans le domaine de l'expérience pure, et ne peuvent faire l'objet d'aucune spéculation théorique.

### Solubilité des gaz.

Nous devons à Bunsen des notions très-précises sur les lois d'absorption des gaz par les liquides. Ici encore le phénomène peut être purement physique et obéir à des lois générales ; ou bien le liquide exerce sur le gaz une action chimique spéciale et très-variable. Nous ne nous occuperons pour le moment que du premier cas.

Pour étudier la solubilité d'un gaz dans un liquide, il s'agit de déterminer le rapport entre le volume du liquide et le volume du gaz absorbé, dans des conditions connues de pression et de température. Ces deux circonstances sont, en effet, les seules qui influent sur la solubilité d'un gaz.

L'absorptiomètre, ou l'appareil dont on peut faire usage, se compose d'un tube en verre fermé par un bout, divisé en millimètres et jaugé avec soin. Son extrémité ouverte est mastiquée dans une douille portant un filet de vis, dont l'écrou est fixé sur une pièce mobile D destinée à fermer l'instrument. En faisant tourner le tube autour de son axe, la vis pénètre dans l'écrou, et l'extrémité ouverte s'applique contre une plaque en caoutchouc tapissant le fond de la pièce qui porte l'écrou. Cette dernière est munie de deux ressorts latéraux en acier, qui glissent à frottement dans deux rainures verticales, creusées dans les parois de la cavité cylindrique du pied B. Elle n'est donc mobile que dans le sens vertical, et il suffit d'imprimer au tube un léger mouvement de rotation dans un sens ou dans un autre pour l'ouvrir ou le fermer.

Le tube à absorption est renfermé dans un manchon de verre cylindrique dont les bords bien dressés ne sont pas mastiqués dans le pied ni dans la garniture supérieure, mais serrés, à l'aide de tiges de fer munies d'écrous, contre des plaques annulaires en caoutchouc. Au moyen d'un tube vertical muni d'un robinet *r* on introduit ou on extrait du mercure, pour élever ou abaisser à volonté le niveau de ce métal dans le manchon, et produire ainsi une pression déterminée dans le tube.

Les données sont :

AVANT L'ABSORPTION.

1° Niveau inférieur du mercure dans le manchon . . . . . $a$
2° Niveau supérieur du mercure dans le tube à absorption. . . . . $b$
3° Hauteur barométrique réduite à zéro. . . . . $p$
4° Température de l'eau. . . . . $t$
5° Volume du gaz réduit à zéro . . . . . $v$
6° Volume d'eau employé . . . . . $m_1$

APRÈS L'ABSORPTION.

1° Niveau inférieur du mercure dans le manchon. . . . . $a_1$
2° Niveau supérieur du mercure dans le tube. . . . . $b_1$
3° Niveau supérieur de l'eau dans le tube. . . . . $c_1$
4° Niveau supérieur de l'eau dans le manchon. . . . . $d_1$
5° Hauteur barométrique réduite à zéro. . . . . $p_1$
6° Température de l'absorptiomètre. . . . . $t_1$
7° Volume de gaz restant réduit à zéro. . . . . $v_1$

Avec ces données, en tenant compte des colonnes d'eau intérieures et extérieures et de la tension de la vapeur à $t^0$ et $t^0_1$, on peut calculer les pressions $p$ et $p_1$ du gaz avant et après l'absorption.

Le coefficient d'absorption $\alpha$ représentant le volume de gaz absorbé à la pression de 760 millimètres par l'unité de volume d'un liquide est donné par la formule

$$\alpha = \frac{Vp - V_1 p_1}{m_1 p_1}$$

pour la température $t$.

A la pression P, le volume de gaz absorbé par le volume $m$ d'eau sera

$$\beta = \frac{\alpha m P}{760}.$$

On voit par là que la quantité de gaz absorbée à une même température est proportionnelle à la pression et au volume du liquide employé.

Le coefficient de solubilité varie avec la température suivant des lois spéciales pour chaque gaz, lois qui ne peuvent être déterminées que par l'expérience et exprimées par des formules empiriques.

En général, la solubilité décroît à mesure que la température s'élève.

Si deux ou plusieurs gaz se trouvent mélangés, l'absorption s'effectue sur chaque gaz comme s'il était seul et proportionnellement à la part de pression qui lui revient dans le mélange. En mettant un volume limité d'eau en présence d'un volume très-grand d'un mélange gazeux, il sera facile de calculer le volume et la composition du gaz dissous, au moyen des coefficients de solubilité des gaz composants. En effet, dans

ce cas, les pressions partielles des principes constitutifs ne sont pas modifiées par le fait de la dissolution.

Si $V_1, V_2, \ldots, V_n$ représentent les volumes occupés par les gaz mélangés ramenés à la pression P du mélange, les pressions partielles seront

$$\frac{V_1}{V_1+V_2+\ldots}P, \qquad \frac{V_2}{V_1+V_2+\ldots}P\ldots.$$

On a

$$P=\frac{V_1}{V_1+V_2+\ldots V_n}P+\frac{V_2}{V_1+V_2+\ldots V_n}P+\ldots.$$

Soient $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots$, les coefficients de solubilité. Un volume M d'eau, mis en présence du mélange à la pression P, absorbera les quantités suivantes des divers gaz :

$$\frac{V_1.P.M.\alpha_1}{(V_1+V_2+\ldots+V_n)760}, \qquad \frac{V_2.P.M.\alpha_2}{(V_1+V_2+\ldots+V_n)760}, \ldots,$$

$$\frac{V_n.P.M.\alpha_n}{(V_1+V_2+\ldots+V_n)760}.$$

Supposons un mélange de deux gaz limité et de nature à changer de composition par le fait de l'absorption en présence d'un certain volume d'eau. Soient V le volume total du gaz, P sa pression, $v$ et $v_1$ les volumes des deux gaz contenus dans l'unité de volume du mélange, $\alpha$ et $\beta$ les coefficients de solubilité à $t°$, M le volume du liquide absorbant, $V_1$ le volume du gaz restant et $P_1$ sa pression. V contient $v$V volumes du premier gaz à la pression P, et par conséquent $\frac{vVP}{760}$ à la pression 760.

Ce volume se décompose par l'absorption en deux parts : l'une $x$ reste sous forme de gaz libre ; l'autre $x_1$ se dissout dans le liquide ; d'où

$$x+x_1=\frac{vVP}{760}. \qquad (1).$$

Le volume non absorbé $x$, par son mélange avec le second gaz, devient

$$\frac{V_1P_1}{760}.$$

La pression partielle du premier gaz après l'absorption est donc égale

à $\frac{x \cdot 760}{V_1}$ et par conséquent le volume $x_1$ absorbé par M à cette pression est

$$x_1 = \frac{\alpha M x}{V_1}.$$

Remplaçant $x_1$ par sa valeur dans la formule (1), on trouve

$$x + \frac{\alpha M x}{V_1} = \frac{v V P}{760};$$

d'où l'on tire

$$x = \frac{v V P}{760\left(1 - \frac{\alpha M}{V_1}\right)}.$$

On arrive de même pour le second gaz à la valeur

$$y = \frac{v_1 V P}{760\left(1 - \frac{\beta M}{V_1}\right)}.$$

Réciproquement, on peut déterminer la composition inconnue d'un mélange gazeux par les changements de volume qu'il éprouve quand il est soumis à l'action absorbante d'un volume donné de liquide.

La méthode d'absorption peut, comme la diffusion, servir à décider si un gaz est un mélange ou une combinaison. Appliquée à l'air atmosphérique, elle conduit nettement à conclure que l'on est en présence d'un mélange d'azote et d'oxygène. Ainsi, à 10°, les coefficients d'absorption de l'oxygène et de l'azote par l'eau sont 0,03250 et 0,01607 ; les pressions partielles sont :

Pour l'oxygène,

$$\frac{20,8}{100} \times 760;$$

Pour l'azote,

$$\frac{79,2}{100} \times 760.$$

La quantité d'oxygène absorbée par 1000 unités de volume ou 1 litre d'eau agitée avec un excès d'air à la pression normale sera

$$\frac{0.03250 \times 1000 \times 20,8 \times 760}{100 \times 760} \quad \text{ou} \quad 0,03250 \times 10 \times 20,8.$$

La quantité d'azote absorbée par 1 litre d'eau agitée avec d'air à la pression normale sera

$$\frac{0{,}01607 \times 1000 \times 79{,}2 \times 760}{100 \times 760} \quad \text{ou} \quad 0{,}01607 \times 10 \times$$

En effectuant, on trouve :

Pour l'oxygène, $6^{cc},764$,
Pour l'azote, $12^{cc},727$.

Le gaz dissous dans l'eau doit renfermer pour 100 :

| | |
|---|---|
| Oxygène. . . . . | 34,7 |
| Azote . . . . . | 65,3 |
| | 100.0 |

C'est en effet ce que donne l'expérience[1].

1. Voyez, pour plus de détails, Bunsen, *Méthodes gazométriques*, traduct. de l der. Paris, Victor Masson, 1858.

# CHAPITRE IV

## DE L'AFFINITÉ ET DES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES EN GÉNÉRAL

### Historique.

Les manuscrits grecs collationnés par M. Hœfer nous apprennent que l'art sacré, l'art de faire réagir les corps les uns sur les autres, la chimie (χημεία), constituait un des principaux mystères chez les prêtres égyptiens, c'est-à-dire dans la seule classe instruite de cette civilisation remontant à une haute antiquité. « Tout le royaume d'Égypte s'est maintenu par cet art. — Il n'était guère permis qu'aux prêtres de s'y livrer. — C'était une loi pour les Égyptiens de ne rien publier à ce sujet. » (Olympiodore, philosophe d'Alexandrie.) Vers le troisième et le quatrième siècle, les mystères furent profanés et mis en discussion; c'est alors que la chimie se répandit au dehors, en tant que moyen de faire de l'or et de produire la pierre philosophale.

Après les conquêtes de l'islamisme, ce sont les Arabes qui se livrent aux études chimiques et qui les répandent dans l'occident de l'Europe. Les écrits de quelques auteurs arabes, ceux de Geber entre autres, dénotent déjà des connaissances empiriques assez variées, mais fort peu d'idées philosophiques. En effet, nous ne pouvons appeler de ce nom la conception bizarre sur la constitution des métaux, qui consistait à les envisager comme formés de soufre, de mercure et d'arsenic. Ces noms ne sont, du reste, employés que d'une façon symbolique, pour rappeler certaines propriétés inhérentes aux métaux.

Pendant longtemps on ne fit de la chimie que dans un but intéressé. Trouver une source inépuisable de richesses, de santé et de jeunesse, tel fut le mobile qui poussait les adeptes de la science hermétique à sacrifier leur fortune et leur santé dans des recherches pénibles et toujours infructueuses. Ces travaux conduisirent cependant à la découverte d'un grand nombre de faits, dont se saisirent plus tard les esprits généralisateurs.

Après les alchimistes, et à côté d'eux, nous trouvons les médecins chimistes ou iatrochimistes, occupés à expliquer par la chimie les altérations morbides du corps humain et à les combattre par des remèdes empruntés aux connaissances chimiques. Paracelse, Thurn, Quercetanus, Libavius, Van Helmont, Boë Silvius, nous conduisent vers le milieu du dix-septième siècle, sans qu'il se dégage encore une notion scientifique bien marquée.

La chimie, étant l'étude des combinaisons et des décompositions, n'a pu se constituer en science qu'à partir du moment où l'on a su se former une idée à peu près juste de ces phénomènes en général. Dès l'instant où l'on a admis que deux corps, agissant l'un sur l'autre pour en produire un troisième doué de propriétés nouvelles, existent encore dans le produit de la réaction; que celui-ci n'est pas une création, mais le résultat d'une union intime des substances génératrices, on a dû se préoccuper de la cause déterminante du phénomène. C'est à cette cause que l'on a donné depuis longtemps le nom d'*affinité*. Comment et à quelle époque cette notion s'est-elle développée?

Dans son *Credo mihi* (1477), Norton s'exprime ainsi : ***Metalla manent in sua integra compositione, cum ab aquis fortibus dissolvantur***. Malgré cela, on continua encore longtemps à croire qu'un principe en entrant dans une combinaison était détruit, anéanti, et que le corps nouveau résultait d'une création.

Angelus Sala (*Synopsis aphorismorum*, 1620) dit que le sel ammoniac est un composé d'esprit de sel et de sel alcalin volatil. Pour lui, le cuivre précipité par le fer dans le sulfate de cuivre existait déjà dans ce dernier.

Van Helmont (1648) affirme que l'argent dissous dans l'eau-forte subsiste dans son essence primordiale, comme le sel dissous dans l'eau.

Par ses études sur la nature et la formation des sels, notamment des sulfates et des nitrates alcalins, et sur le beurre d'antimoine, Glauber (1648-1670) arrive à des notions assez justes sur la composition de ces corps. « Dès que le mercure sublimé mêlé avec l'antimoine naturel éprouve l'action de la chaleur, l'esprit qui est combiné avec le mercure se porte de préférence sur l'antimoine, l'attaque en abandonnant le mercure, pour former une huile épaisse qui s'élève dans le récipient. Quant au soufre de l'antimoine naturel, il se combine avec le mercure et donne naissance à du cinabre. Celui qui s'entend bien à la manipulation peut retrouver *tout le poids* du mercure employé. »

Robert Boyle, né en Irlande en 1627, fondateur de la Société royale de Londres, concourt puissamment par ses écrits et ses travaux à constituer la chimie en science exacte (édition complète, parue à Londres en 1744. — Traduction française). « Les chimistes, dit-il, se sont laissé

jusqu'ici guider par des principes trop étroits et sans aucune portée. La préparation des aliments, l'extraction et la transmutation des métaux, voilà leur théorie. Quant à moi, j'ai essayé de partir d'un tout autre point de vue. J'ai considéré la chimie, non pas comme le ferait un médecin ou un alchimiste, mais comme un philosophe doit le faire. Si les hommes avaient plus à cœur le progrès de la vraie science que leur propre réputation, il serait aisé de leur faire comprendre que le plus grand service à rendre au monde serait de mettre tous leurs soins à faire des expériences, à recueillir des observations, sans chercher à établir aucune théorie avant d'avoir donné la solution de tous les phénomènes qui peuvent se présenter. » Nous voyons dans ces lignes si sages l'influence de Bacon et la critique anticipée de bien des errements modernes. Boyle ne s'en tient pas à des conseils, il prêche d'exemple, et par ses travaux, ainsi que par les déductions qu'il en tire, il arrive à des conclusions remarquables pour son époque. Il distingue très-nettement le mélange (*mixture*) de la combinaison (*compound mass*). Il comprend qu'il n'y a aucune raison pour n'admettre qu'un nombre restreint d'éléments, trois, quatre ou cinq; il soupçonne qu'il viendra peut-être un jour où l'on en découvrira un nombre beaucoup plus considérable. « Je voudrais bien savoir, dit-il, comment on parviendrait à décomposer l'or en soufre, en mercure et en sel; je m'engagerais à payer tous les frais de cette opération. J'avoue que, pour mon compte, je n'ai jamais pu y réussir. » D'après Boyle, il est très-possible que tel corps composé renferme seulement deux éléments particuliers, tel autre trois, tel autre quatre, etc., de manière qu'il pourrait y avoir des substances qui se composeraient chacune d'un nombre différent d'éléments. Bien plus, tel composé pourrait avoir des éléments tout différents de ceux d'un autre composé, comme il y a des mots qui ne contiennent pas les mêmes lettres que d'autres mots. Le feu, d'après Boyle, ne décompose pas les corps; il ne fait qu'arranger les particules constitutives dans un ordre différent. La présence d'un élément constant dans plusieurs composés leur imprime des qualités communes. Nous devons enfin signaler d'une manière toute spéciale que Boyle considérait les corps comme formés de particules très-petites, et que c'est de l'attraction mutuelle de ces particules que dérivent pour lui les phénomènes de combinaison et de décomposition.

Avant l'illustre savant irlandais et même quelque temps après lui, l'idée d'affinité était généralement subordonnée à celle d'analogie, de parenté. On pensait que l'union n'était possible qu'entre des choses similaires; c'est de cette notion que vient l'expression allemande *verwandschaft*, parenté, qui a été longtemps synonyme d'affinité. Le soufre a de l'affinité pour les métaux, parce que ceux-ci contiennent du souffre Becker admettait comme principe fondamental en chimie que l'union

ne peut avoir lieu entre deux corps que s'ils ont un principe commun. *Affinis*, *affinitas*, sont synonymes d'*analogue* et d'*analogie*. Cette manière de voir fut peu à peu abandonnée, et les idées de Boyle, traduites et répandues dans toutes les langues pendant la seconde moitié du dix-septième siècle et la première moitié du dix-huitième siècle, s'implantèrent avec une force croissante dans l'esprit des savants. Nous les retrouvons dans les écrits de Mayow (1668), de Boerhaave (1752).

Il peut y avoir intérêt à rechercher quelle opinion un esprit aussi élevé et aussi profond que Newton se faisait des phénomènes chimiques. Des faits de cette importance n'avaient pu échapper à ses méditations, et M. Chevreul, dans ses études philosophiques, a appelé l'attention des savants sur ce point historique. En effet, Newton fit de nombreuses expériences de chimie dont les détails sont malheureusement perdus ; mais les conclusions qu'il en a tirées ont été résumées par lui-même et ont servi de base à la doctrine chimique de Bergmann et de Buffon. « Les petites particules des corps n'ont-elles pas certaines vertus, puissances ou forces, au moyen desquelles elles agissent à certaines distances, non-seulement sur les rayons de la lumière, pour les réfléchir, les rompre, les infléchir, mais encore les unes sur les autres? C'est une chose connue que les corps agissent les uns sur les autres par les attractions de la gravité, du magnétisme, de l'électricité. Ces exemples qui nous montrent l'ordre et les procédés que suit la nature, nous montrent aussi qu'il peut y avoir d'autres puissances attractives.

« Ce que j'appelle *attraction* peut être produit par impulsion ou par d'autres moyens qui nous sont inconnus. Je n'emploie ce mot d'*attraction* que pour désigner en général une force quelconque par laquelle les corps tendent réciproquement les uns vers les autres, quelle qu'en soit la cause.

« C'est par l'étude directe des phénomènes de la nature que nous devons apprendre que les corps s'attirent réciproquement, et quelles sont les lois et les propriétés de cette attraction, avant de chercher la cause efficiente qui la produit.

« Les attractions de la gravité, du magnétisme et de l'électricité s'étendent jusqu'à des distances fort sensibles; aussi tombent-elles sous les sens et la perception même du vulgaire. Mais il peut y avoir d'autres attractions qui s'arrêtent à de si petites distances, qu'elles ont échappé jusqu'ici à toute observation, et peut-être l'attraction électrique peut-elle agir à ces sortes de petites distances, même sans être excitée par le frottement. »

Newton explique par cette attraction la propriété qu'ont certains sels de prendre l'eau à l'air, et la difficulté qu'on éprouve à en séparer cette eau par la chaleur. « Si l'acide du vitriol chasse du sel marin ou du

nitre les acides qui y sont contenus, c'est qu'il est plus vivement attiré qu'eux par leur alcali fixe, lequel, n'étant pas capable de retenir deux acides à la fois, laisse échapper le sien.

« Si la potasse précipite les dissolutions métalliques, c'est que les particules acides sont plus fortement attirées par l'alcali que par le métal.

« Si une dissolution de cuivre dissout le fer et laisse aller le cuivre, si une dissolution d'argent dissout le cuivre et laisse aller l'argent, etc., n'est-ce pas que les particules acides sont plus attirées par le fer que par le cuivre, par le cuivre que par l'argent?

« Les métaux rongés par un peu d'acide se changent en rouille, terre insipide et qui ne peut être dissoute par l'eau. Cette terre infusée dans un peu plus d'acide devient un sel métallique. Certaines pierres dissoutes dans des menstrues convenables deviennent des sels. Tout cela ne montre-t-il pas que les sels sont composés d'une terre sèche et d'un acide aqueux unis ensemble par attraction, et que la partie terreuse ne peut devenir sel si l'on n'y ajoute une quantité d'acide assez grande pour qu'elle puisse ensuite être dissoute par l'eau?

« Les plus petites particules de matière peuvent être unies par les plus fortes attractions et composer des particules plus grosses, dont la force attractive sera moins considérable. Plusieurs de ces dernières peuvent s'unir à leur tour et composer des particules plus grosses, dont la force attractive soit encore moins considérable, et ainsi de suite en continuant la série, jusqu'à ce que la progression finisse par les plus grosses particules, d'où dépendent les phénomènes chimiques et les couleurs des corps naturels. Jointes ensemble, ces dernières composent enfin les corps qui par leur grandeur tombent sous le sens.

« Puisque les métaux dissous dans les acides n'attirent à eux qu'une petite partie de l'acide, il est clair que leur force attractive ne s'étend qu'à de petites distances. Et comme, en algèbre, les quantités négatives commencent là où s'évanouissent et finissent les positives, de même, en mécanique, la force répulsive doit commencer à se manifester là où la force attractive vient à cesser.

« S'il en est ainsi, la marche de la nature sera simple et toujours conforme à elle-même. Elle accomplira tous les grands mouvements des corps célestes par l'attraction de gravité qui est mutuelle entre tous les corps, et elle accomplira presque tous les mouvements de leurs particules par une autre force attractive et répulsive qui est aussi mutuelle entre ces particules.

« A l'origine des choses, Dieu forma la matière de telle façon que ses particules primogènes, dont devait sortir par la suite toute nature corporelle, fussent solides, fermes, dures, impénétrables et mobiles : avec

telles grandeurs et figures, et en outre telles propriétés, et tel nombre et en telle proportion qu'il convenait, à raison de l'espace où elles devaient se mouvoir et de manière qu'elles pussent le mieux atteindre les fins pour lesquelles elles étaient formées. »

Ainsi Newton considère l'attraction particulaire entre deux corps comme réciproque et augmentant plus rapidement en raison inverse de la distance que ne le veut la loi générale de la gravitation. Les citations précédentes nous montrent que Newton se faisait de la cause des réactions chimiques une opinion assez rapprochée de celle admise il n'y a pas longtemps encore.

Pour Buffon, l'affinité est régie par les lois de l'attraction universelle; mais, les particules des corps ayant des formes distinctes, leurs centres de gravité peuvent se rapprocher plus ou moins : d'où résulte la différence dans le degré d'affinité.

Lavoisier, contemporain de Buffon, et plus compétent que lui en matière de chimie, ne fut pas aussi hardi que le célèbre naturaliste français. Il ne s'est jamais prononcé sur la nature de l'affinité et ne considérait pas les bases de la chimie comme assez solides pour qu'il fût utile d'aborder ces questions élevées. Admettant l'attraction chimique ou l'affinité sans en chercher l'explication, il ne fit porter ses investigations et ses mesures que sur des choses appréciables, la matière pondérable et la chaleur. C'est avec un grand sentiment de la vraie nature des phénomènes chimiques, comme le dit si bien M. Dumas, que Lavoisier plaçait la chaleur au même rang que la matière, et qu'il mettait un si haut prix aux mesures calorimétriques. Bien qu'il se soit trompé en admettant que la chaleur est due à l'existence d'un fluide calorique, il n'en est pas moins vrai que, le premier, il a compris l'importance de son rôle en chimie.

En même temps que l'on reconnaissait la nature des combinaisons et que l'on attribuait l'union à une force spéciale, on fut amené à reconnaître que cette force est variable en intensité d'un corps à l'autre. Les premiers essais de comparaison des corps, au point de vue de leur tendance à se combiner avec une même substance, remontent à l'époque de Glauber et de Boyle. Dès 1648, Glauber rangeait les métaux d'après leur ordre d'affinité pour le mercure et dressait le tableau suivant :

Or, Argent, Cuivre, Fer.

Boyle fait observer que si le cuivre précipite l'argent de ses solutions, celui-ci, à son tour, est précipité par le zinc ou par le fer.

Stahl montre que dans leurs combinaisons avec le soufre les métaux peuvent se déplacer mutuellement dans un ordre déterminé : le fer déplace le cuivre, celui-ci déplace le plomb; le plomb met en liberté l'ar-

et l'antimoine enlève le soufre au cinabre. Il classe en outre les
ux d'après leur solubilité dans les acides (zinc, fer, cuivre, plomb,
, mercure, argent), et les acides d'après leur affinité pour les alca-
n observant que l'acide vitriolique (acide sulfurique) met en liberté
le nitrique, et que ce dernier déplace l'acide muriatique du sel
l.

offroy (1718) dressa les premières tables des rapports d'affinité des
les uns pour les autres; il se fondait sur le principe suivant : Si
substances ayant quelque disposition à se joindre l'une avec l'autre
ouvent unies entre elles, et s'il en survient une troisième ayant plus
pports avec l'une des deux premières que celle qui s'y trouve déjà
elle fait lâcher prise à celle-ci.

s seize tables de Geoffroy[1] servirent de point de départ et de mo-
à une série assez nombreuse de tables analogues étendues et per-
nnées, telles que celles de Grosse (1730), de Limburg (1758), de
rchy (1774), de Gehlert (1730). de Wenzel (1777), de Bergmann
5). Ces premières tables de rapports ou d'affinités furent établies
ne si la tendance de combinaison était une force absolue et invariable.
endante des conditions où se trouvent placés les corps mis en pré-
.

hl fit ressortir l'influence très-marquée de la température et démon-
ue les phénomènes peuvent être renversés lorsqu'on passe des expé-

xemple des tables de Geoffroy.

| ACIDES S GÉNÉRAL | ACIDE VITRIOLIQUE | ACIDE NITRIQUE | ACIDE MURIATIQUE | SOUFRE |
|---|---|---|---|---|
| li fixe.<br>li volatil.<br>es absorbantes<br>ux. | Alcali fixe.<br>Alcali volatil.<br>Terres absorbantes<br>Fer.<br>Cuivre.<br>Argent. | Fer.<br>Cuivre.<br>Plomb.<br>Mercure.<br>Argent. | Étain.<br>Antimoine.<br>Cuivre.<br>Plomb.<br>Argent.<br>Mercure.<br>Or. | Alcali fixe.<br>Fer.<br>Cuivre.<br>Plomb.<br>Argent.<br>Antimoine.<br>Mercure.<br>Or. |

| ALCALI FIXE | ALCALI VOLATIL | TERRES ABSORBANTES | MÉTAUX | MERCURE |
|---|---|---|---|---|
| de vitriolique.<br>de nitrique.<br>de muriatique.<br>nigre.<br>nfre. | »<br>»<br>» | »<br>»<br>» | Acide muriatique.<br>Acide vitriolique.<br>Acide nitrique.<br>Soufre. | Or.<br>Argent.<br>Plomb.<br>Cuivre.<br>Zinc.<br>Antimoine. |

rences à moyenne température, mises en solution aqueuse, aux expé rences à température élevée. « Jusqu'à ce point du mercure doux se dissout comme tel. Mais une solution d'argent, le dernier métal se précipite sous forme de une dissolution d'argent, tandis que l'eau-forte s'empare du mercure. Si, au contraire, je prends du mercure vif et con tant 4 et. autres avoir mélangé avec cette une dissolution, je chauffe con tenablement, je vois se reconstituer le mercure doux sublimé. Ainsi dans la première opération l'argent a enlevé au mercure doux son état sali son acide : mais il suffit d'augmenter la température pour retourner l page 4 forcer l'argent à lui restituer l'acide soustrait au début. »

Des exemples de cette nature se multiplièrent, une fois que l'attentio fut éveillée sur eux. Aussi, dès 1773, Baume distingue-t-il les rapport d'affinité par voie humide de ceux par voie sèche. En 1775, Bergman publia 59 tables d'affinité ou d'attractions électives, pour 59 corps di tincts : chaque table était double, l'une pour la voie humide, l'aut pour la voie sèche.

L'affinité élective de Bergmann se définit comme les rapports d'aff nité de Geoffroy : elle est révélée par l'action d'un corps sur une com binaison de deux autres. Mettons, par exemple, le corps C en présenc de la combinaison AB. Supposons l'attraction de A pour B = 4, cell de A pour C = 5 : on aura

$$AB + C = AC + B.$$

En se fondant sur ses nombreuses analyses de sels, dont l'exactitud laissait beaucoup à désirer, le célèbre chimiste suédois crut pouvoi conclure que les affinités de diverses substances similaires pour u même corps sont en raison inverse des poids de ce dernier nécessair pour amener la saturation. Le tableau suivant :

Acide sulfurique,
Acide nitrique,
Acide muriatique,

représente l'ordre d'affinité des trois acides pour une même base, la po tasse, ordre déterminé par la méthode des déplacements. Or Bergman trouvait que 100 parties de chaque acide s'unissent pour la saturatio aux poids suivants de potasse :

| | | |
|---|---|---|
| Pour l'acide sulfurique . . . . . | 127 | de potasse. |
| Pour l'acide nitrique . . . . . | 156 | — |
| Pour l'acide muriatique. . . . . | 194 | — |

Ces résultats et d'autres encore semblent confirmer la loi ; mais l'ac

cord n'est dû en réalité qu'à des erreurs numériques dans les résultats analytiques [1].

Outre l'attraction élective simple, Bergmann distinguait l'attraction élective double (*Doppelte Wahlvervandschaft*), se traduisant par l'action mutuelle de deux composés qui échangent leurs principes constitutifs.

Mettons en présence les deux composés AB et A'B'; supposons

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| l'attraction de | A pour B | exprimée par le nombre | 8, |
| celle de | B pour A' | — | 7, |
| celle de | A pour B' | — | 6, |
| celle de | A' pour B' | — | 4. |

Il en résulte que la force 6 ne peut vaincre la force 8; mais la force $7+6=13$ l'emportera sur la somme des forces $8+4=12$.

1. Exemple des tables de Bergmann.

| ACIDE SULFURIQUE | | ACIDE MURIATIQUE | |
|---|---|---|---|
| VOIE HUMIDE | VOIE SÈCHE | VOIE HUMIDE | VOIE SÈCHE |
| Baryte.<br>Potasse.<br>Soude.<br>Ammoniaque.<br>Alumine.<br>Oxyde de zinc.<br>— de fer.<br>— de plomb.<br>— de cuivre.<br>— de mercure.<br>— d'argent. | Baryte.<br>Potasse.<br>Soude.<br>Chaux.<br>Magnésie.<br>Oxydes métalliques.<br>Ammoniaque.<br>Alumine. | Baryte.<br>Potasse.<br>Soude.<br>Chaux.<br>Magnésie.<br>Ammoniaque.<br>Alumine.<br>Oxyde de zinc.<br>— de fer.<br>— de plomb.<br>— de cuivre.<br>— de bismuth.<br>— de mercure.<br>— d'argent | Baryte.<br>Potasse.<br>Soude.<br>Chaux.<br>Magnésie.<br>Oxydes métalliques.<br>Ammoniaque.<br>Alumine. |

| POTASSE | | SOUFRE | |
|---|---|---|---|
| VOIE HUMIDE | VOIE SÈCHE | VOIE HUMIDE | VOIE SÈCHE |
| Acide sulfurique.<br>— azotique.<br>— muriatique.<br>— phosphorique.<br>— arsénieux.<br>— acétique.<br>— borique.<br>— sulfureux.<br>— carbonique. | Acide phosphorique.<br>— borique.<br>— arsénieux.<br>— sulfurique.<br>— azotique.<br>— muriatique.<br>— acétique. | Plomb.<br>Étain.<br>Argent.<br>Mercure.<br>Fer.<br>Potasse.<br>Soude.<br>Ammoniaque.<br>Chaux.<br>Huile.<br>Éther. | Potasse.<br>Soude.<br>Fer.<br>Cuivre.<br>Étain.<br>Plomb.<br>Argent.<br>Nickel.<br>Bismuth.<br>Mercure. |

[illegible] affinités de A pour B et de A'
[illegible] affinités de B pour A' et de A

[illegible] est plus grande que celle des
[illegible] décomposition à lieu. On a représen-
[illegible]

[illegible]

[illegible] sur lesquels Bergmann fon-
[illegible] Néanmoins, la valeur
[illegible] étant indé-
[illegible] manière dont il formulait
[illegible] suffisante, jusqu'au
[illegible] dans la science des considérations
[illegible]

[illegible] commence-
[illegible] des combinaisons, nous
[illegible] par Fourcroy sur l'at-
[illegible] *Éléments d'histoire na-*
[illegible] française).

[illegible] qu'entre les corps de nature
[illegible] que les corps entre les-
[illegible] des autres par leur na-
[illegible] grand phénomène.

II. L'[illegible] qu'entre les dernières molé-
cules des corps.

III. Elle peut s'exercer entre plus de deux corps simultanément, quoique rarement.

IV. Il est nécessaire, pour qu'elle puisse produire ses effets, que l'un des deux corps au moins soit à l'état fluide.

$$x = \frac{a}{z} \quad x' = \frac{a}{z'} \quad x'' = \frac{a'z}{z''} \quad y = \frac{ab\,z'}{b'z''}.$$

[illegible] mettant en présence la quantité [illegible] arrivent au même état d'équilibre. [illegible] quantité peut être [illegible] à force de l'infinité pour réaliser une [illegible] déterminée. [illegible] dépendant à la fois de l'affinité et de la [illegible] est très-grand, le premier peut être [illegible].

Tous les acides exercent une force égale en neutralisant la même dose d'un alcali; mais si l'on établit la comparaison sur leurs quantités, on trouve qu'ils n'ont pas tous égale puissance, et leur affinité pour une base alcaline est nécessairement proportionnelle au poids de chacun d'eux nécessaire pour amener la neutralisation.

Soient $z$, $z'$, $z''$ les affinités de trois acides A, A', A'' pour une base B; $m$, $m'$, $m''$ les poids nécessaires à la neutralisation du poids $b$ de B. Les masses chimiques qui mesurent l'action exercée par A, A', A'' sur B sont $mz$, $m'z'$, $m''z''$; et l'on a de plus, cette action étant la même dans les trois cas (neutralisation du même poids $b$ de B), $mz = m'z' = m''z''$.

Les acides sont donc d'autant plus puissants, qu'à poids égaux ils peuvent saturer une plus forte proportion de base.

Ces considérations ne gardent leur valeur absolue qu'autant qu'il n'intervient pas de forces étrangères à l'affinité. En effet, l'action chimique dépend en outre de l'état dans lequel les parties se trouvent par suite de leur condensation ou de leur dilatation qui font varier les distances réciproques. C'est ainsi que les trois états, gazeux, liquide ou solide, exercent une influence marquée. Les conditions étrangères à la masse chimique qui interviennent ainsi pour modifier le phénomène forment ce que Berthollet nomme la *constitution* de la substance. Il est nécessaire, d'après cela, de bien connaître les altérations que peuvent apporter dans l'action chimique les diverses conditions de constitution des corps, soit qu'elles précèdent l'action chimique, soit qu'elles en soient le résultat.

Parmi ces conditions de constitution, on peut placer en première ligne la *cohésion*. La cohésion est l'effet de l'attraction réciproque des particules d'un corps. Elle s'exerce aussi bien entre les parties intégrantes complexes d'un corps composé qu'entre celles d'une substance simple, en les tenant à une distance déterminée par l'équilibre de cette force avec celles qui lui sont opposées. On ne peut douter que toutes les substances n'aient dans leurs parties une disposition constante à se réunir et à for-

mer un corps solide. Si cet effet ne peut se produire, cela tient à ce que la force de cohésion est surmontée par l'action du calorique.

La force de cohésion, loin d'être opposée à l'affinité de composition, est souvent une cause déterminante d'une combinaison ; on peut citer comme exemple l'union de deux gaz, d'où résulte un solide (acide chlorhydrique + ammoniaque = sel ammoniac).

Dans les phénomènes de déplacement d'un acide ou d'une base, Berthollet fait intervenir à la fois les masses chimiques et la cohésion. Ainsi, lorsque deux acides agissent sur un alcali, il s'établit un équilibre de saturation qui est le produit de la quantité de chacun des deux acides et de leur capacité relative de saturation ; mais s'il se forme une combinaison qui se précipite, il s'établit deux composés qui exercent des actions opposées. L'un est formé de la combinaison insoluble et l'autre de la combinaison restée liquide et qui se trouve avec un excès d'acide. Celui-ci épuise son action dissolvante sur la substance insoluble. Les résultats dépendront de l'insolubilité comparée à l'énergie de l'acide. Comme l'action des acides est proportionnelle à leur quantité, en augmentant la dose de l'acide opposé à l'insolubilité on peut diminuer celle du précipité et même faire disparaître celui-ci, à moins que la force de cohésion ne soit trop grande.

En résumé, l'action d'un acide ou d'un alcali sur une combinaison s'exerce dans le cas de liquidité en raison de la masse, tandis que si la combinaison est solide ou que celle qui se forme le devient, il est nécessaire de tenir compte d'un nouveau facteur, la force de cohésion, intervenant et modifiant cette action. Le résultat varie alors selon l'état de la force de cohésion et la quantité ou l'énergie de l'acide ou de l'alcali qui peuvent se trouver dans la sphère d'activité du corps.

Dans l'action réciproque de deux sels neutres, l'*acidité* et l'*alcalinité*, envisagées comme des qualités antagonistes qui se saturent mutuellement, sont hors de cause et n'exercent plus d'action sensible. Les phénomènes dépendent alors uniquement de l'action réciproque des particules. La force de cohésion n'exerce pas seulement sa puissance dans les corps actuellement solides, mais elle préexiste à cet état et le réalise ; les combinaisons qui peuvent jouir d'une force de cohésion capable de les précipiter doivent prendre naissance.

Pour Berthollet, toutes les décompositions connues attribuées par Bergmann aux affinités complexes sont dues à l'influence de la cohésion. « Ce sont toujours les substances qui ont la propriété de former un précipité ou un sel séparable par cristallisation qu'on a dotées d'un excès d'affinité élective, et l'on peut prévoir par le degré de solubilité des corps qui peuvent se former dans un liquide quelles sont les substances dont Bergmann et d'autres savants chimistes auront prétendu représenter les forces

dans ces tableaux, en attribuant toujours une supériorité d'affinité aux deux substances qui doivent former une combinaison insoluble relativement à la quantité du dissolvant. »

Avant de quitter Berthollet, nous ferons encore ressortir un des points importants de sa doctrine. Les phénomènes de combinaison sont entièrement assimilés à ceux de dissolution sous le rapport de la continuité. « .... L'acidité et l'alcalinité se saturent mutuellement et peuvent devenir alternativement dominantes, selon la proportion dans laquelle la combinaison s'opère; il n'y a aucun obstacle, aucune suspension dans la marche de la combinaison et de la saturation qui l'accompagne, à moins que la force de cohésion ou l'élasticité ne produisent une séparation dans laquelle les proportions se trouvent déterminées par l'une de ces conditions.

« Les chimistes, frappés de ce qu'ils trouvent de proportions déterminées dans plusieurs combinaisons, ont souvent regardé comme une propriété générale des combinaisons de se constituer dans des proportions constantes, de sorte que, selon eux, lorsqu'un sel neutre reçoit un excès d'acide ou d'alcali, la substance homogène qui en résulte est une dissolution du sel neutre dans une portion libre d'acide ou d'alcali.

« C'est une hypothèse qui n'a pour fondement qu'une distinction entre la dissolution et la combinaison, et dans laquelle on confond les propriétés qui *causent une séparation* avec l'affinité qui *produit la combinaison.* »

Nous verrons bientôt que l'idée de Berthollet, toute séduisante qu'elle semblât d'abord, ne put se maintenir en face des lois numériques présidant aux combinaisons.

Vers le commencement du siècle, d'importantes découvertes parurent révéler aux savants la véritable nature de l'affinité. En 1800, Nicholson et Carlisle observèrent pour la première fois la décomposition de l'eau par le courant électrique. Trois ans plus tard, Berzélius et Hisinger, en étudiant l'action d'un courant galvanique sur les sels, reconnurent que l'oxygène et l'acide se rendent au pôle positif, tandis que l'hydrogène, la base ou le métal apparaissent au pôle négatif.

Peu après, sir Humphry Davy réalisa la décomposition des alcalis caustiques en oxygène et en métal, par le secours d'un puissant courant électrique. Le savant anglais fut ainsi conduit à supposer que les combinaisons et les décompositions chimiques résultent d'attractions et de répulsions électriques. Pour lui, les phénomènes électriques et chimiques dépendent de la même cause. Les premiers apparaissent quand les corps agissent les uns sur les autres en grandes masses; les seconds dérivent d'actions particulaires; l'affinité est la conséquence d'une tension électrique; au moment de la combinaison, il y a neutralisation des élec

tricités de sens contraire, tandis que la décomposition est un retour des particules à l'état initial. La chaleur et la lumière qui accompagnent la combinaison sont comparées par Davy à l'étincelle électrique.

Berzélius s'empara de la théorie de Davy, en y joignant l'hypothèse de Schweigger sur la polarité des atomes. Dans cette hypothèse, les atomes des éléments ont deux pôles de signes contraires ; mais tantôt c'est l'électricité positive qui domine, tantôt c'est la négative. L'union se fait entre des corps de polarités différentes, et de la neutralisation des électricités résultent les phénomènes physiques de la chaleur et de la lumière. Les éléments sont divisés en électropositifs et en électronégatifs. L'ordre électrique de prédominance de l'une ou de l'autre électricité ne marque pas le degré d'affinité : celui-ci dépend de la quantité absolue d'électricité accumulée aux deux pôles.

Cette explication, en apparence si simple, captiva pendant plus d'un quart de siècle l'opinion des savants ; elle fut presque généralement adoptée, jusqu'à ce que la découverte de faits nouveaux et en complète contradiction avec elle vînt lui porter un coup décisif. Parmi ces faits, nous mettons en première ligne les phénomènes de substitution du chlore et des éléments électronégatifs à l'hydrogène.

Depuis ce moment, nous ne trouvons plus dans l'histoire de la science de théorie générale de l'affinité qui ait ramené à elle autant d'adhérents.

A vrai dire, le moment n'est pas encore tout à fait venu de chercher à se faire une idée approchée de la cause des combinaisons. Il reste encore à étudier cette cause dans ses diverses manifestations avant de s'attacher d'une manière trop absolue à des hypothèses prématurées. Sans aucun doute, la théorie mécanique de la chaleur est destinée à jeter un grand jour sur les manifestations de l'action chimique ; et, dans un prochain avenir, nous verrons la chimie se rattacher aux sciences physiques par des liens sérieux et indissolubles. Il convient de rappeler ici les paroles si profondes prononcées à la Société chimique de Paris par mon illustre maître M. Sainte-Claire Deville (*Leçons sur la dissociation*) : « L'affinité, considérée comme force, est une cause occulte ; si elle n'est que l'expression d'une qualité de la matière, elle doit servir uniquement à désigner le fait que telles ou telles substances peuvent se combiner dans telles ou telles circonstances bien définies. Tous les travaux, toutes les tendances de la science moderne conduisent à l'identification des forces qui interviennent dans les phénomènes physiques et chimiques de la nature. Toutes les déterminations numériques conduisent à établir leur équivalence d'une manière rigoureuse. L'affinité et la cohésion ne peuvent échapper à cette identification, et déjà la théorie mécanique les englobe dans un cercle de raisonnements qui doivent faire disparaître bientôt ce qu'elles présentent encore de vague et de mystérieux.

« L'affinité définie comme la force qui préside aux combinaisons chimiques est une cause occulte, une sorte d'archée à laquelle on rapporte tous les faits incompris et que l'on considère dès lors comme expliqués, tandis qu'ils ne sont que classés, et souvent mal classés. On n'a pas besoin de chercher aux combinaisons d'autre cause que celle dont émane la chaleur elle-même. Il suffit d'énoncer que cette cause est nécessairement préexistante dans les éléments, de la même manière que la chaleur latente est emmaganisée dans les vapeurs, pour que l'on puisse analyser tous les phénomènes dus à la combinaison, sans recourir à l'affinité. »

## Combinaisons.

Connaissant par leurs noms et leurs symboles abréviatifs les principes simples auxquels tous les corps du monde matériel exploré jusqu'à présent peuvent être ramenés par l'analyse, nous allons nous en servir pour passer en revue les lois les plus générales qui président aux phénomènes chimiques, aux combinaisons, aux décompositions et aux modifications d'états allotropiques. Il est inutile, pour le moment, d'attacher à ces noms le souvenir des propriétés et des caractères de chaque élément; à la rigueur, nous pourrions raisonner sur des lettres ou des signes quelconques, comme en algèbre. La partie descriptive viendra ensuite, lorsqu'il s'agira de montrer et de développer les caractères propres que chaque groupe d'éléments et chaque élément en particulier impriment aux phénomènes.

### Des divers genres de combinaisons.

On peut diviser les combinaisons chimiques en divers genres, en prenant comme base le nombre des éléments constitutifs. On a ainsi les combinaisons :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Binaires | renfermant | 2 | éléments |
| Ternaires | — | 3 | — |
| Quaternaires | — | 4 | — |

. . . . . .

Nous donnerons à l'expression de combinaisons binaires un sens plus général et plus en harmonie avec les faits scientifiques. La combinaison binaire pour nous est celle qui s'effectue par l'action mutuelle de deux corps quelconques, simples ou composés, s'influençant mutuellement pour changer d'état et fournissant *un troisième* corps doué de propriétés spéciales.

Ce cas peut être représenté par l'équation générale

$$(A . B . C \ldots) + (a . b . c \ldots) = A . B . C \ldots a . b . c \ldots \quad (1),$$

dans laquelle A, B, C,..., *a*, *b*, *c*,..., représentent des corps simples distincts.

En posant

$$B, C \ldots = b, c \ldots = 0.$$

l'équation (1) devient

$$A + a = Aa,$$

et nous ramène à la combinaison binaire à 2 éléments.

C'est de l'étude des combinaisons binaires, en prenant ce mot dans le sens le plus étendu, que sont sorties les lois fondamentales de la chimie. Aussi nous adresserons-nous tout d'abord à ce genre de réactions.

### Conditions qui déterminent les combinaisons et les décompositions.

L'action chimique entre deux corps, c'est-à-dire l'influence réciproque qui détermine leur changement d'état simultané et leur transformation en un tout unique, avec production ou destruction de chaleur, ne peut s'exercer entre des masses et à des distances appréciables à nos sens. *Corpora non agunt nisi soluta.* Les corps ne réagissent qu'à condition d'être dissous, fluidifiés, c'est-à-dire mis dans un état tel de mélange intime, que des masses des deux principes, infiniment petites par rapport à nos moyens de mesure, se trouvent en regard à des distances également infiniment petites.

La divisibilité de la matière dans des limites extrêmement étendues peut être prouvée expérimentalement de bien des manières. Nous nous contenterons d'un seul exemple. Certaines substances, telles que la fuchsine, ont un pouvoir colorant assez considérable pour donner à l'eau qui les dissout une teinte sensible à la dose de 1 milligramme par litre. Nous pouvons prélever sur ce litre, avec la plus grande facilité, un milligramme d'eau colorée contenant par conséquent $\frac{1}{1\,000\,000}$ de milligramme de fuchsine. C'est là une limite relativement grossière, car ce milligramme d'eau colorée, rien ne nous empêche de le délayer dans un nouveau litre d'eau pure dont chaque milligramme devra contenir une masse infiniment petite de couleur, et ainsi de suite. Enfin si nous songeons que les masses sont divisibles chimiquement en éléments distincts, carbone, hydrogène, azote, oxygène, on pourra se faire une idée de ce que l'on doit entendre par divisibilité de la matière, et l'on verra en même temps que l'action chimique ne peut s'exercer qu'entre des masses excessivement petites.

L'état fluide, gazeux ou liquide, est celui qui permet le mélange le plus intime de deux corps, leur imprégnation la plus parfaite. C'est aussi sous cette forme qu'il convient de présenter l'une à l'autre les substances à combiner; tout au moins l'une d'elles doit-elle être fluide. Par suite, toutes les opérations qui tendent à fluidifier les corps sont de nature à favoriser la réaction; telles sont la fusion et la vaporisation sous l'influence de la chaleur, la dissolution au moyen d'un liquide inactif dans la réaction chimique. Supposons maintenant deux corps mis en présence sous cette forme fluide qui est apte à permettre leur action mutuelle et dans un état de mélange intime; plusieurs cas se présenteront :

1° Ils exerceront aussitôt l'un sur l'autre l'influence déterminante du changement d'état et se combineront. Exemple : Le phosphore plongé dans l'oxygène gazeux s'unit à lui et donne un corps acide.

2° L'union ne se produira pas et les deux corps mélangés conserveront leur état intact dans les conditions physiques où le mélange a été effectué: par exemple, dans les conditions moyennes de température dans lesquelles nous vivons.

Cet état de repos et d'équilibre du mélange pourra être, dans beaucoup de cas, modifié par l'intermédiaire de certains agents physiques, tels que la chaleur et la lumière. Un mélange intime d'hydrogène et d'oxygène se conserve indéfiniment à la température ordinaire; mais si l'on vient à chauffer le mélange au rouge en un seul point, la combinaison s'effectue brusquement dans toute la masse, il ne reste plus du mélange des deux gaz qu'un poids égal d'eau. L'étincelle électrique, quelque petite qu'elle soit, éclatant dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène, produit un effet analogue; on peut admettre qu'elle n'agit que par la grande élévation de température locale qu'elle développe

L'union des deux gaz s'effectue dans les parties directement chauffées au rouge ; mais, comme cette union développe par elle-même beaucoup de chaleur, assez pour rendre les gaz lumineux ou incandescents, on conçoit que le phénomène de combinaison puisse se transmettre de proche en proche avec une grande rapidité.

Il ne faut pas confondre la chaleur nécessaire pour provoquer la réaction avec celle qui se développe ou se perd pendant l'acte de combinaison. Cette dernière intervient *en quantité* dans le phénomène et en constitue l'un des facteurs; la première n'exerce qu'une influence déterminante: elle joue le rôle de l'embrayeur mettant en communication dans une machine la force motrice et les outils qu'elle fait fonctionner. De même qu'il n'y a aucune proportion entre le faible effort que fait la main de l'ouvrier pour embrayer et la grandeur du travail qui s'effectue aussitôt, de même aussi la cause déterminante d'une

action chimique est insignifiante, si on la compare à la puissance des effets résultants. Une étincelle à peine visible, une allumette enflammée peut faire éclater infailliblement un gazomètre de plusieurs centaines de mètres cubes rempli d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène, en déterminant la combinaison brusque des deux gaz. Qu'est-ce que la chaleur fournie par cette étincelle ou cette allumette répartie sur toute la masse du mélange? une fraction infiniment petite de degré!

La lumière agit souvent dans le même sens que la chaleur pour provoquer la combinaison de deux corps. Ainsi, un mélange de chlore et d'hydrogène se conserve sans altération dans l'obscurité complète. A la lumière diffuse le chlore et l'hydrogène se modifient mutuellement, mais lentement; sous l'influence des rayons directs du soleil, la combinaison est instantanée.

La présence de certains corps qui n'interviennent pas par eux-mêmes dans le phénomène chimique, c'est-à-dire qui ne se modifient pas et ne changent pas d'état, est quelquefois suffisante pour vaincre l'inertie de combinaison d'un mélange. Ainsi le platine, surtout le platine divisé en mousse, en éponge ou en poudre, jouit de la remarquable propriété de transformer en eau un mélange d'hydrogène et d'oxygène, avec lequel il se trouve en contact. Il agit de même sur un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène; sous son influence, les deux gaz s'unissent et donnent un corps solide blanc, très-soluble dans l'eau (acide sulfurique anhydre).

Dans ces divers cas où la combinaison s'effectue par le seul effet du mélange intime des éléments, aidé ou non du secours d'un agent provocateur qui n'intervient pas en quantité dans le phénomène, on dit que l'union est *directe*. Les combinaisons directes sont tantôt rapides, presque instantanées; la chaleur dégagée en peu d'instants par le fait de ce changement d'état devient alors très-sensible et amène souvent à l'incandescence la masse des corps qui réagissent ou de ceux qui résultent de la réaction.

D'autres fois, au contraire, l'union se fait peu à peu, lentement; la chaleur mise en liberté a le temps de se perdre par rayonnement; les effets calorifiques sont insensibles ou très-peu marqués (combinaisons lentes).

### Combinaison indirecte ou à l'état naissant.

Pour former un composé de deux éléments ou de deux corps, il n'est pas toujours nécessaire de les présenter l'un à l'autre à l'état de liberté. Ces éléments, ou l'un d'eux, peuvent être déjà engagés dans une combinaison préalable.

Il y a plus : il arrive souvent que l'union n'est réalisable que dans ce conditions. Ainsi, l'argent n'a aucune action sur l'oxygène libre soit à la température ordinaire, soit au rouge; mais si nous lui présentons ce gaz déjà uni à l'azote, le métal est attaqué, et l'on obtient très rapidement un corps nouveau formé d'argent et d'oxygène.

Ce fait ne doit pas nous étonner. La facilité et la faculté des corps de se combiner avec un élément déterminé varient avec l'espèce. Tantôt elles sont très-marquées, d'autres fois nulles. Or un élément combiné n'est plus comparable au même élément libre; ce sont deux états distincts, qui ne se rattachent que par la possibilité du retour au point de départ. Ils se comportent au point de vue de la tendance de combinaison avec un même élément comme deux corps distincts. L'oxygène uni à l'azote n'est plus de l'oxygène libre, il agit comme un élément spécial susceptible de s'unir à l'argent. On donne à ce genre de réactions, où l'un des éléments au moins se dégage d'une combinaison antérieure, au moment de s'unir à l'autre, le nom de *combinaisons indirectes*, de réactions à l'*état naissant*.

### Déplacement d'un corps par un autre.

La chimie a tiré, comme nous le verrons, un parti considérable de ce genre de phénomènes, sur lequel nous aurons l'occasion de revenir et que nous étudierons d'une manière plus approfondie. Cette réaction peut se représenter par l'équation suivante :

$$A + BC = B + AC.$$

L'élément A s'unissant à l'élément C déjà combiné au corps B, il en résulte que B est mis en liberté : il est déplacé par l'élément A.

Ainsi, si nous mettons en présence du chlorure de cuivre ClCu en solution aqueuse et du fer Fe, on a

$$Fe + ClCu = Cu + ClFe.$$

Le fer déplace le cuivre de sa combinaison avec le chlore, prend sa place et forme du chlorure de fer.

En y réfléchissant, on voit que le phénomène équivaut à une décomposition suivie d'une combinaison. C'est, en effet, ainsi que les choses se passent au point de vue thermique. Abstraction faite des circonstances accessoires accompagnant la réaction, et dont il sera tenu compte plus tard, on peut dire que la chaleur totale dégagée est égale à la différence entre la chaleur de combinaison du fer avec le chlore et la chaleur absorbée par la décomposition du chlorure de cuivre. Cette dernière équivaut à la chaleur de combinaison du chlore avec le cuivre.

### Double déplacement, double échange, double décomposition.

Si, au lieu de mettre en présence un élément A et un composé BC, nous prenons deux composés AB et CD, il arrive très-souvent qu'il se passe une réaction représentée par l'équation

$$AB + CD = AC + BD.$$

Il y a échange des éléments d'un composé binaire à l'autre : c'est la *double décomposition*, que l'on pourrait aussi appeler *double combinaison*. L'effet thermique est égal à la somme algébrique des effets thermiques résultant de la combinaison de A avec C et de B avec D d'une part, et de ceux résultant des décompositions de AB et de CD d'autre part.

La double décomposition joue un grand rôle dans les phénomènes chimiques.

### Décompositions directes ou simples, complètes et incomplètes.

Il nous reste à parler de la décomposition simple, réaction inverse de la combinaison simple. Elle peut être totale ou partielle. Ainsi l'oxyde rouge de mercure, formé par l'union du mercure et de l'oxygène, se transforme, lorsqu'on le chauffe vers 400 degrés, en un mélange de mercure et d'oxygène, c'est-à-dire dans ses éléments constitutifs.

L'oxyde noir de manganèse, composé d'oxygène et de manganèse, ne perd à une température élevée qu'une partie, le tiers, de l'oxygène qu'il contient ; au lieu de manganèse métallique, on obtient une poudre rouge résistant à une décomposition ultérieure par la chaleur et représentant un oxyde de manganèse moins riche en oxygène que le premier.

Comme la plupart des combinaisons s'effectuent avec dégagement de chaleur, il est clair que, pour décomposer une combinaison une fois formée, il faut remettre les éléments dans leur état initial, c'est-à-dire leur restituer la chaleur mise en liberté pendant l'acte de la combinaison. Dans les décompositions provoquées par l'emploi de la chaleur, une partie de cette chaleur entre comme quantité dans la réaction et en forme l'un des éléments. Elle ne peut plus être envisagée comme une simple cause déterminante.

De même, lorsque la lumière solaire décompose l'acide carbonique en ses éléments, oxygène et carbone, avec le secours des parties vertes des feuilles, cette lumière ne fait pas fonction d'embrayeur, mais elle représente l'un des termes de la transformation, du changement d'état ; elle entre en quantité dans la réaction et se convertit en travail interne, en jouant le même rôle que la chaleur.

Il en est ainsi pour les décompositions provoquées par le courant électrique, comme l'ébullition de l'eau, et en général les combinaisons en apparence les plus stables, non pas uniquement parce qu'il traverse ces corps, mais parce qu'il leur donne ce qui est nécessaire pour ramener les parties intégrantes à l'état initial ou à l'état de liberté.

La chaleur, la lumière, l'électricité sont les principaux agents qui provoquent les décompositions. Quelques-unes se produisent sous l'influence d'un choc, d'un frottement, d'un ébranlement brusque : mais cet effet ne s'observe que pour une classe particulière de combinaisons formées avec absorption de chaleur et connues sous le nom de corps *détonants* ou *explosifs*.

Considérations générales sur l'intervention des agents physiques (chaleur, lumière, électricité) dans les phénomènes chimiques.

Pour bien saisir ce que nous venons de dire à propos de l'intervention de la chaleur, de la lumière, de l'électricité dans les décompositions chimiques, il est nécessaire de rappeler en quelques mots les idées que l'on est arrivé à se former sur les agents physiques.

Pendant longtemps on a envisagé la chaleur comme une substance quasi matérielle, quoique impondérable, comme un fluide qui, en s'accumulant entre les dernières particules des corps, les écarte en agissant en sens contraire de l'attraction mutuelle de ces particules. La chaleur dite *latente* qui disparaît ou apparaît lors des changements d'état physiques, allotropiques ou chimiques, était considérée comme entrant en combinaison avec les corps ou se dégageant d'une combinaison. D'après cette manière de voir, l'eau liquide serait égale à la même eau solide, plus une certaine quantité de fluide calorifique ou de calorique. Le phosphore ordinaire représenterait du phosphore rouge, plus du calorique. Une combinaison telle que le sulfure de fer serait égale à du soufre, plus du fer, moins une certaine quantité de calorique.

Une étude approfondie du mode de transmission de la chaleur à travers le vide par rayonnement, des lois de la réflexion, de la réfraction et enfin de l'interférence des rayons de chaleur, a conduit à penser que le calorique rayonnant est un mouvement vibratoire se transmettant suivant les mêmes lois que le mouvement vibratoire lumineux, dont il ne diffère que par la vitesse de vibration ou la longueur d'onde.

L'échauffement d'un corps matériel qui reçoit et arrête les ondes calorifiques, ne peut alors s'expliquer que par la communication à ce corps d'un mouvement interne spécial, et l'idée de l'introduction de doses croissantes d'un fluide impondérable ne peut plus tenir debout. Cette manière de voir a reçu une confirmation éclatante lorsqu'il fut bien éta-

bli qu'une certaine quantité de chaleur équivaut à un travail mécanique déterminé, et que l'on eut mesuré la relation de ces deux quantités. Cette relation porte le nom d'*équivalent mécanique de la chaleur*.

On a trouvé par une série d'expériences effectuées d'après des méthodes distinctes que, la chaleur se transformant en travail mécanique, une *calorie* ou une unité de chaleur équivaut à 425 unités de travail ou à 425 kilogrammètres. En d'autres termes, pour élever un kilogramme à une hauteur de 425 mètres, on utilise la chaleur nécessaire pour élever d'un degré un kilogramme d'eau. D'après des déterminations plus récentes, l'équivalent mécanique serait égal à 436.

Il faut bien comprendre que, lorsque le travail est effectué, cette chaleur consommée n'existe plus sous aucune forme à l'état de chaleur : elle est *convertie* en travail équivalent. Mais de même que la chaleur en disparaissant se traduit en travail, de même en détruisant un travail on fait reparaître la chaleur consommée. Ainsi, en laissant tomber d'une hauteur de 425 mètres un poids d'un kilogramme, au moment où le corps, frappant le sol, sera arrêté dans sa course et reviendra à l'état initial, il se sera produit une unité de chaleur sensible.

Ces idées et ces notions d'équivalence entre le travail et la chaleur ont été appliquées et transportées aux changements d'état des corps de quelque nature qu'ils soient : changements physiques, changements allotropiques, combinaisons ou décompositions chimiques. Lorsqu'un corps change d'état en consommant une certaine quantité de chaleur qui devient soi-disant latente, cette chaleur cesse d'exister en tant que chaleur sensible ou mouvement vibratoire, mais elle est représentée par un travail interne équivalent. Si ensuite le corps ainsi modifié revient à l'état initial, le travail interne se trouve annulé et l'on voit reparaître la chaleur utilisée lors du premier changement d'état. Ces considérations s'appliquent tout aussi bien à la décomposition chimique suivie de l'effet inverse, c'est-à-dire de la combinaison et, par conséquent, du retour à l'état initial.

Lors de la décomposition de l'eau en ses éléments, il s'effectue un travail interne dont la nature intime nous échappe et dont les effets se révèlent par l'apparition d'hydrogène et d'oxygène dissimulés auparavant ; ce travail est le résultat d'une transformation de la chaleur qui disparaît. Lors de l'acte de la combinaison des deux gaz, le travail précédent se trouve annulé ; mais, comme rien ne se perd, nous retrouvons l'équivalent de ce travail détruit sous forme de chaleur.

La lumière, qui est, comme la chaleur, un mouvement vibratoire, se convertit en travail interne lorsqu'elle effectue la décomposition d'un corps.

Jusqu'à présent, la vraie nature de l'électricité n'est pas aussi bien

établie que celle de la chaleur et de la lumière. On peut dire cependant avec certitude que l'électricité n'est pas un fluide impondérable; que, comme la chaleur et la lumière, c'est une des formes sous lesquelles les forces de la nature, qui sont une, se révèlent à nous. Dans maintes circonstances, l'électricité se change en une quantité équivalente de chaleur, la chaleur se transforme en électricité, le travail mécanique se traduit en électricité. Certaines machines électriques très-puissantes sont fondées sur ce principe; pour d'autres, c'est l'inverse. Il n'est donc pas étonnant de voir le courant qui traverse un corps effectuer le travail interne nécessaire à la décomposition de ce corps en ses éléments.

Nous ne poursuivrons pas plus loin ces considérations; elles suffisent pour nous faire entrevoir que la plupart des questions posées par la chimie peuvent se ramener à des problèmes de mécanique. C'est la tendance qui s'accentue chaque jour davantage et qui ne tardera pas à conduire cette science dans une voie féconde et vraiment philosophique.

### Phénomènes de dissociation.

Nous venons de voir plus haut que la chaleur intervient comme cause déterminante, aussi bien dans les combinaisons que dans les décompositions chimiques; on peut donc concevoir le cas où elle agirait simultanément dans les deux sens opposés. Un système de deux éléments soumis à son influence ne pourrait alors réaliser ni une combinaison complète ni un mélange seulement, mais prendrait un état intermédiaire, une partie des éléments se trouvant combinés, une autre partie à l'état de liberté. L'équilibre résulterait de deux actions inverses. En effet, à partir du moment où dans l'élément de temps $dt$ il se produit une quantité du composé égale à celle qui se détruit, le rapport entre la masse combinée et la masse mélangée se maintient constant.

Les remarquables expériences de M. H. Deville ont attiré l'attention des savants sur ce genre de phénomènes, appelés par lui phénomènes de *dissociation*. Cet illustre chimiste a démontré que des combinaisons qui se forment en développant une température très-élevée, comme l'eau, l'oxyde de carbone, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfureux, l'acide carbonique, combinaisons que l'on a longtemps considérées comme indécomposables par la chaleur, se détruisent *partiellement*, se résolvent *partiellement* en leurs éléments, lorsqu'on les chauffe à des températures inférieures à celles qu'elles produisent en prenant naissance. Il en résulte qu'au moment de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, par exemple, une fraction des deux gaz reste à l'état de liberté.

La dissociation a conduit les chimistes à modifier dans une certaine

mesure leurs idées sur l'action chimique que les corps exercent les uns sur les autres. Il est donc nécessaire d'approfondir cette question et de la traiter avec certains développements.

Donnons d'abord les principales preuves expérimentales de cet ordre de phénomènes.

*Eau.* — En supposant qu'un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène (ce sont les rapports de volumes suivant lesquels la combinaison s'effectue entre ces deux corps), pesant 1 gramme, se combine intégralement pour former 1 gramme d'eau, il développerait, d'après les expériences calorimétriques de MM. Favre et Silbermann, $\frac{34\,500}{9} = 3833$ unités de chaleur. 34 500 calories représentent la chaleur de combinaison de 1 gramme d'hydrogène donnant 9 grammes d'eau.

Ces 3833 calories sont utilisées : 1° à porter à 100° la vapeur de 1 gramme d'eau, ce qui équivaut à 637 unités de chaleur ; 2° à porter cette vapeur de 100° à une température X — 100°, X représentant la température qu'atteint la vapeur d'eau produite sous l'influence de la chaleur dégagée par la combustion. Or, pour élever 1 gramme de vapeur d'eau de 1 degré, il faut employer 0,475 unités de chaleur. Ce nombre 0,475 est la capacité calorifique en poids de la vapeur d'eau ; elle peut être supposée invariable, comme celle des gaz.

Pour X — 100°, il faudra une quantité de chaleur égale à

$$(X - 100)\,0{,}475.$$

Nous pouvons maintenant poser l'équation

$$637 + (X - 100)\,0{,}475 = 3833\,;$$

d'où

$$X = 6828^\circ.$$

6828° serait la température de la flamme du chalumeau alimenté avec un mélange de 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène. Ce nombre n'est pas admissible ; il est beaucoup trop élevé.

En mesurant approximativement cette température, par expérience, comme l'ont fait MM. Deville et Debray, on trouve environ 2500°. A cet effet, ils ont fondu une masse assez considérable de platine, dans un four à reverbère en chaux, au moyen de la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène (fig. 124 et 125). Vu la faible conductibilité de la chaux, on peut admettre qu'au bout d'un certain temps le métal incandescent a pris la température de la flamme. En projetant ensuite le platine fondu dans de l'eau et en mesurant l'élévation de tem-

pérature de la masse liquide, on calculé approximativement la température initiale du métal.

La chaleur latente de fusion du platine a été calculée d'après la formule de Person; les variations dans la capacité calorifique du même métal avec la température ont été déterminées d'après la loi de Pouillet. Malgré l'incertitude de ces deux corrections, le nombre vrai ne doit pas s'écarter beaucoup du précédent. Il nous inspire d'autant plus de confiance, que M. Bunsen est arrivé à un résultat très-voisin (2833° à 2854°) par l'emploi d'une méthode tout à fait différente.

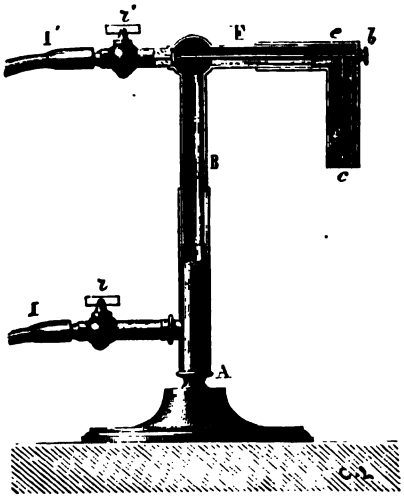


Fig. 124. — Chalumeau pour la fusion du platine.

Ce n'est encore là qu'une preuve indirecte de l'état incomplet de combinaison des éléments lors de la combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène. Au moyen d'artifices expérimentaux très-ingénieux, M. Deville a démontré d'une

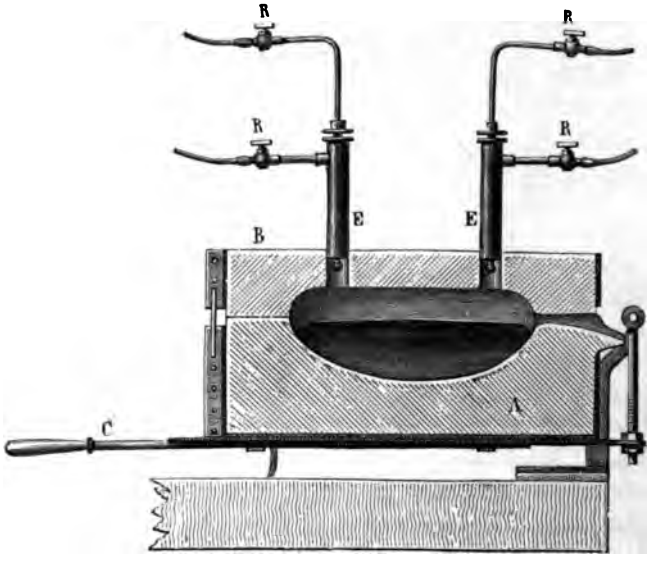


Fig. 125. — Appareil pour la fusion du platine.

manière irrécusable la décomposition partielle de la vapeur d'eau à une

température inférieure à celle de la fusion du platine. Dans un tube en porcelaine vernie, chauffé au rouge vif au moyen d'un fourneau à réverbère alimenté avec du coke de cornues, on introduit une nacelle en porcelaine contenant de l'argent métallique, puis on fait passer de la vapeur d'eau. Au bout de quelque temps, on pourra constater que l'argent roche et dégage de l'oxygène en se solidifiant. Cet oxygène, qui s'est dissous dans l'argent fondu[1], n'a pu être emprunté qu'à l'atmosphère ambiante, et l'on est conduit à supposer que la vapeur d'eau se trouvait en partie décomposée. Pour écarter l'objection fondée sur l'action chimique possible de l'argent sur la vapeur d'eau, M. Deville a remplacé le métal par de la litharge, qui possède également la propriété de dissoudre l'oxygène lorsqu'il est en fusion et de rocher pendant le refroidissement. Le même phénomène s'est produit, et cependant on a éliminé avec la litharge toute crainte d'une action chimique.

Voici enfin une expérience tout à fait concluante. On sait, d'après les expériences de Graham, que des cloisons poreuses, telles que de l'argile

Fig. 126. — Dissociation de l'eau.

cuite et non vernie, se laissent traverser par les gaz, que la vitesse de passage de ceux-ci à travers les orifices capillaires de la cloison est à peu près en raison inverse des racines carrées des densités. Le gaz le plus léger passera donc plus vite que le gaz le plus lourd. Ceci posé, prenons deux tubes concentriques P et T (fig. 126) dont le plus gros est en porcelaine vernie intérieurement, et le plus petit en terre poreuse non vernie. Nous fixons le tube étroit dans l'axe du gros tube au moyen de bouchons percés. Les orifices du tube central sont également fermés par des bou-

1. On sait que l'argent en fusion possède la remarquable propriété de dissoudre l'oxygène et de le rejeter au moment de sa solidification. La sortie brusque de bulles gazeuses, en soulevant la croûte déjà solide de la surface, produit une espèce d'éruption que l'on nomme *rochage*.

chons percés. Ce système est chauffé au rouge blanc, à une température voisine du ramollissement de la porcelaine. Dans l'espace central, nous faisons circuler de la vapeur d'eau, et dans l'espace annulaire un courant de gaz acide carbonique au moyen des tubes C et D.

Si la vapeur d'eau est réellement décomposée, l'hydrogène, traversant la cloison poreuse plus rapidement que l'oxygène, se mélangera en plus fortes proportions à l'acide carbonique. Aussi, lors du refroidissement, la combinaison des deux gaz séparés par la cloison ne pourra plus s'effectuer en totalité ; nous devrons donc, en recueillant séparément en C′ et D′ les gaz qui sortent des deux espaces isolés par les cloisons, obtenir d'un côté un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène et de l'autre un mélange d'acide carbonique et d'oxygène. C'est, en effet, ce que l'expérience démontre avec la plus grande netteté.

A mesure que la température du mélange décroît, la proportion des gaz combinés s'élève, et à une certaine limite la dissociation est nulle et la combinaison totale. C'est précisément cet effet qui rend si difficile la preuve d'une décomposition partielle et nécessite l'emploi d'artifices particuliers; car l'hydrogène et l'oxygène séparés dans les espaces les plus chauds se recombinent à mesure qu'ils arrivent dans des régions moins fortement incandescentes.

On réussit cependant à démontrer la décomposition partielle de la vapeur d'eau, en faisant circuler un courant rapide d'acide carbonique humide à travers un tube en porcelaine rempli de fragments de porcelaine et chauffé à la température du ramollissement de l'enveloppe. En recueillant les gaz et en absorbant l'acide carbonique par la potasse, on obtient un mélange formé de :

| | |
|---|---|
| Oxygène | 46,1 à 46,8 |
| Hydrogène | 35,4 à 31,9 |
| Oxyde de carbone | 12,0 à 10,7 |
| Azote | 6,5 à 10,6 |

Si, dans ces conditions, une partie des gaz isolés (H et O) échappe à la recomposition, cela tient d'une part à la vitesse avec laquelle ils sont soustraits à l'influence des parois chaudes, et d'autre part à la gêne qu'apporte à la combinaison leur dilution par un troisième gaz inerte, l'acide carbonique. Cette gêne est très-réelle, et il y a longtemps déjà qu'elle a été constatée par Gay-Lussac et de Humboldt. Ces savants ont montré qu'un mélange d'hydrogène et d'oxygène étendu d'une forte proportion de gaz inerte, azote ou autre, ne détone plus dans un eudiomètre.

Les conditions des expériences précédentes ne permettent pas de fixer, pour une température déterminée, le rapport entre les gaz combinés et les gaz isolés : de sorte que les lois numériques du phénomène nous

échappent. Le calcul suivant donne cependant une solution approchée de la question.

La chaleur dépensée pour amener 1 gramme d'eau à 2500° est donnée par l'expression

$$637 + (2500 - 100)\ 0{,}475 = 1680 \text{ calories.}$$

La chaleur nécessaire pour élever de 0 à 2500° 1 gramme de mélange tonnant, en supposant qu'il n'y ait pas de combinaison, est fournie par l'expression

$$2500 \left(\frac{3.34}{9} + \frac{0{,}217 \times 8}{9}\right) = 1650 \text{ calories.}$$

D'où il résulte, hasard ou non, que la chaleur spécifique moyenne de l'eau à ses divers états est sensiblement égale à celle d'un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène.

La proportion d'eau formée est égale au rapport de la chaleur dégagée réellement à celle qui devrait se montrer si la combinaison était totale, c'est-à-dire égale à

$$\frac{1680}{3833} = 0{,}44.$$

La tension de la vapeur d'eau sera égale à

$$0{,}44 \times 760 \quad \text{ou} \quad 334 \text{ millimètres.}$$

La tension du mélange gazeux non combiné sera de

$$760 - 334 \quad \text{ou} \quad 426 \text{ millimètres.}$$

M. Bunsen a trouvé de son côté qu'à 2850° la quantité d'eau formée équivaut au tiers seulement de la masse gazeuse qui pourrait entrer en réaction. La méthode suivie par Bunsen consistait à faire détoner un mélange d'hydrogène et d'oxygène, étendu de plus ou moins d'azote pour faire varier la température de combustion. Celle-ci a lieu dans un eudiomètre spécial fermé par une soupape et un contre-poids. On règle par tâtonnements la position du contre-poids, de telle façon qu'il maintienne tout juste la soupape sans surcharge. La pression interne au moment de l'explosion étant ainsi mesurée avec une approximation assez grande, on peut déterminer par le calcul : 1° la température de l'explosion ; 2° le rapport entre le volume des gaz combinés et le volume des gaz restés libres[1].

1. Voici la marche du calcul à effectuer :
Soit un mélange de $h$ parties en poids d'hydrogène, de $o$ parties d'oxygène et de $n$ parties

Malgré l'incertitude apportée dans le calcul par l'emploi de données dont la valeur peut changer avec la température, il découle des expé-

d'azote. Si la combustion est complète et si l'oxygène est en excès par rapport à l'hydrogène, il se produit $hw$ unités de chaleur, $w$ étant la chaleur de combustion de 1 gramme d'hydrogène.

Soient H et O les proportions pondérales suivant lesquelles l'hydrogène et l'oxygène s'unissent pour former de l'eau. Le poids H donnant H + O d'eau, $h$ fournira $\frac{h\,(\mathrm{H}+\mathrm{O})}{\mathrm{H}}$ d'eau, en consommant $\frac{h\,\mathrm{O}}{\mathrm{H}}$ d'oxygène; il restera donc $o-\frac{h\,\mathrm{O}}{\mathrm{H}}$ d'oxygène non utilisé.

Soient $Cv$, $Co$, $Cn$ les capacités calorifiques de la vapeur d'eau, de l'oxygène, de l'azote, on aura pour l'expression de la température au moment de l'explosion

$$t_1=\frac{wh}{\frac{h\,(\mathrm{H}+\mathrm{O})}{\mathrm{H}}\times Cv+\left(o-\frac{\mathrm{O}\,h}{\mathrm{H}}\right)Co+n\,Cn}. \qquad (1)$$

Si pendant l'explosion la combustion n'atteint qu'une fraction $hx$ d'hydrogène et s'il reste $h-hx$ ou $h\,(1-x)$ d'hydrogène libre, l'équation qui donnera la température en fonction de $x$ sera

$$t_1=\frac{whx}{\frac{(\mathrm{H}+\mathrm{O})}{\mathrm{H}}.\,hx\,Cv+\left(o-\frac{\mathrm{O}hx}{\mathrm{H}}\right)Co+(1-x)\,h\,Ch+n\,C_n}; \qquad (2)$$

$Ch$ = chaleur spécifique de l'hydrogène.

Pour abréger, posons

$$\mathrm{C}=h\left(\frac{\mathrm{H}+\mathrm{O}}{\mathrm{H}}Cv-\frac{\mathrm{O}}{\mathrm{H}}Co-Ch\right),$$

$$\mathrm{D}=h\,C_h+o\,Co+n\,Cn,$$

on aura

$$t_1=\frac{whx}{\mathrm{C}x+\mathrm{D}}, \qquad (3)$$

$$x=\frac{t_1\,\mathrm{D}}{hw-t_1\,\mathrm{C}}. \qquad (4)$$

Il nous faut une seconde équation entre $t_1$ et $x$; elle nous est fournie par la mesure de la pression au moment de l'explosion. Soient

$t$ la température initiale;
$\alpha$ le coefficient de dilatation des gaz;
P la pression initiale;
S le poids spécifique du mélange initial;
$P_1$ la pression au moment de l'explosion;
$S_1$ le poids spécifique de mélange après l'explosion.

D'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on a

$$(1+\alpha t_1)\,\mathrm{P}\,\mathrm{S}=(1+\alpha t)\,\mathrm{P}_1\,\mathrm{S}_1. \qquad (5)$$

G étant le poids du mélange gazeux, $d_v$, $d_h$, $d_o$, $d_n$ les densités respectives de la vapeur d'eau, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote,

$$\mathrm{S}=\frac{\mathrm{G}}{\frac{h}{d_h}+\frac{o}{d_o}+\frac{n}{d_n}};$$

$$\mathrm{S}_1=\frac{\mathrm{G}}{\frac{h\,x\,(\mathrm{H}+\mathrm{O})}{d_v\,.\,\mathrm{H}}+\frac{1}{d_o}\left(o-\frac{\mathrm{O}\,hx}{\mathrm{H}}\right)+\frac{1}{d_h}(1-x)\,h+\frac{1}{d_n}n.}$$

Posons

$$\mathrm{A}=h\left(\frac{\mathrm{H}+\mathrm{O}}{\mathrm{H}\,.\,d_v}-\frac{\mathrm{O}}{\mathrm{H}\,.\,d_o}-\frac{1}{d_h}\right),$$

riences précédentes que la combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène est d'autant plus complète que la température qui se développe pendant cette combustion est moins élevée. M. Bunsen a de plus cru

$$B = \frac{h}{d_h} + \frac{o}{d_o} + \frac{n}{d_n},$$

on aura

$$S = \frac{G}{B}; \qquad S_1 = \frac{G}{Ax + B}. \tag{6}$$

En remplaçant $x$ par sa valeur (4) dans (6) et en posant $Q = P_1(1 + \alpha t)$,

$$E = \frac{A.D + B\alpha hw - BC + \frac{CGQ}{PS}}{\alpha(AD - BC)},$$

$$F = \frac{\left(\frac{QG}{PS} - B\right)hw}{\alpha(AD - BC}.$$

On trouve pour la valeur de $t_1$

$$t_1 = -\frac{E}{2} \pm \sqrt{F + \frac{1}{4}E^2}.$$

Pour un mélange formé de $\frac{2}{3}$ d'hydrogène et $\frac{1}{3}$ d'oxygène, les nombres trouvés ont été

$$t_1 - t = 2854 \text{ à } 2833,$$
$$x = 0{,}338 \text{ à } 0{,}336.$$

Avec un mélange de 1 partie de gaz tonnant $\left(\frac{2}{3}H + \frac{1}{3}O\right)$ et de 1,2599 parties d'azote, on a trouvé

$$t_1 - t = 2021,$$
$$x = 0{,}547.$$

Des résultats analogues ont été obtenus avec l'oxyde de carbone ; les calculs sont identiques : il suffit de remplacer H par CO, $C_h$ $d_h$ par les valeurs correspondantes pour l'oxyde de carbone, $C_o$ $d_o$, et $w$ par la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone. (Bunsen, *Ann. de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 161.)

Voici une formule plus simple, qui donne d'une manière générale la proportion des gaz combinés à leurs éléments dans un mélange dont la température est T.

Soient :

$c$ la chaleur spécifique de la combinaison ;
$c'$ et $c''$ les chaleurs spécifiques des éléments ;
$a$ et $b$ les équivalents ou les rapports de combinaison de ces mêmes éléments.

On a, s'il s'agit d'un gaz résultant de la combinaison de deux gaz, l'équation suivante, dans laquelle $x$ est le rapport du poids des gaz combinés à la masse totale prise pour unité, et Q la quantité de chaleur produite par la combustion de l'unité de poids :

$$Qx = T\left[cx + \frac{ac' + bc''}{a + b}(1 - x)\right].$$

S'il s'agit d'une vapeur condensable résultant de la combinaison de deux gaz, on comptera les températures T à partir du point de condensation de cette vapeur.

Ainsi pour l'eau on aurait

$$(3833 - 637)x = 1500\,[0{,}475x + 0{,}66(1 - x)],$$

d'où l'on tire $x = 0{,}45$. (H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur la dissociation*. — *Soc. chim. de Paris*, 1864-1865.)

observer des variations brusques dans les rapports des volumes combinés et restés libres, la température de combustion s'abaissant régulièrement. Cette dernière conclusion ne semble pas devoir être admise.

*Oxyde de carbone.* — La décomposition partielle ou la dissociation de l'oxyde de carbone, à une température élevée, se démontre expérimentalement grâce à un artifice très-ingénieux, appelé à rendre d'utiles services. L'axe du tube en porcelaine P (fig. 127) chauffé au rouge blanc,

Fig. 127. — Dissociation de l'oxyde de carbone.

à travers lequel on fait passer le gaz oxyde de carbone de T en T', est occupépar un tube en laiton argenté L, à parois minces et de 8 millimètres de diamètre. De l'eau froide circule d'une manière continue dans ce conduit central, avec une vitesse convenable, de manière à maintenir les parois à une température de 10° au plus, bien qu'elles baignent dans un milieu incandescent. On donne à cette disposition le nom de tube *chaud-froid*. L'oxyde de carbone étant partiellement décomposé ou dissocié, les molécules du carbone isolé dans un grand état de division sont entraînées par un courant ascendant et viennent s'arrêter contre la paroi inférieure du tube argenté, en la recouvrant d'une couche de noir de fumée immédiatement soustrait à toute recombinaison ultérieure avec l'oxygène, par le fait de son abaissement de température au-dessous du point de combustion. L'oxygène devenu libre se combine à l'oxyde de carbone et le convertit partiellement en acide carbonique.

*Acide sulfureux.* — Dans les mêmes conditions d'appareil et à 1200° environ, l'acide sulfureux fournit sur le tube chaud-froid argenté un dépôt de soufre avec production de sulfure d'argent noir ; l'oxygène devenu libre transforme une portion correspondante d'acide sulfureux en acide sulfurique[1].

1. L'acide sulfureux et l'acide sulfurique anhydre sont tous deux des composés de soufre et d'oxygène, mais le second renferme $\frac{1}{3}$ d'oxygène de plus que le premier pour la même quantité de soufre.

*Acide chlorhydrique.* — A 1300°, l'acide chlorhydrique (chlore et hydrogène) pur et sec donne également des indices manifestes de décomposition partielle. Il faut avoir soin, pour les mettre en évidence, d'enduire le tube de laiton argenté d'une légère couche de mercure. Le chlore qui attaque si facilement le mercure, même à froid, est retenu sous forme de calomel ou chlorure de mercure, tandis que l'hydrogène s'échappe mélangé à un grand excès d'acide chlorhydrique non décomposé, et s'obtient en recueillant les gaz sur l'eau à leur sortie; l'acide chlorhydrique se dissout et l'hydrogène reste dans l'éprouvette.

On ne peut admettre que le mercure ait décomposé directement l'acide chlorhydrique pour produire le calomel dont on constate la présence. En effet, les expériences directes démontrent que, même à 360°, le mercure est sans action sur l'acide chlorhydrique; or le tube en laiton ne peut s'échauffer au-dessus de 10 degrés. C'est donc bien le chlore mis en liberté par la chaleur qui se révèle ainsi.

*Acide carbonique.* — L'acide carbonique, combinaison gazeuse de carbone et d'oxygène qui renferme une quantité double d'oxygène que l'oxyde de carbone, subit également, à une température élevée, une décomposition partielle en oxygène et oxyde de carbone. Nous en trouvons la preuve 1° dans ce fait que le carbone en brûlant dans un excès d'oxygène ne donne jamais de l'acide carbonique entièrement exempt d'oxyde de carbone; 2° dans les expériences de Bunsen analogues à celles dont nous avons parlé plus haut, faites avec des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène.

La température maximum de la combustion d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène dans les rapports exigés pour l'union, sans excès de l'un ou de l'autre gaz (2 volumes d'oxyde de carbone, 1 volume d'oxygène), a été trouvée comprise entre 2893° et 3192°, nombres bien inférieurs à celui que l'on calcule d'après la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone. En effet, la valeur de $x$ ou de la portion des gaz combinés est égale à 0,319 à 0,351. Ces résultats sont tout à fait semblables à ceux que donne un mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène.

Il existe une analogie frappante entre ce qui se passe dans l'appareil chaud-froid et les phenomènes que présente un gaz composé traversé, sur un trajet restreint, par une série d'étincelles électriques, comme cela arrive dans un eudiomètre.

Si le tube chaud-froid révèle la dissociation du composé, c'est parce qu'il soustrait à la recombinaison subséquente l'un au moins des éléments libres,

L'étincelle électrique éclatant à travers un gaz porte sur son trajet la température de ce gaz à un degré indéterminé, mais sans aucun doute très-élevé. Les éléments gazeux provenant de la dissociation effec-

tuée dans cet espace relativement très-restreint sont immédiatement soustraits à la combinaison, par leur mélange avec une forte proportion de gaz froid; ils s'accumulent ainsi progressivement en quantités croissantes, jusqu'à ce que l'effet de recombinaison provoqué par le passage de l'étincelle, effet qui va en augmentant à mesure que le mélange est plus riche en gaz libres, compense rigoureusement l'action inverse de décomposition. A partir de ce moment, l'équilibre s'établit entre deux actions inverses et le mélange conserve une composition constante.

Il est facile de prouver que la décomposition n'est limitée que par un phénomène inverse de recombinaison qui s'accentue de plus en plus à mesure que les produits de la dissociation s'accumulent; il suffit d'éliminer d'une manière continue, par un absorbant introduit dans l'eudiomètre, l'un des éléments de la décomposition. On arrive alors à un dédoublement total.

Exemple. — On introduit dans un eudiomètre sur le mercure de l'acide carbonique sec et pur et l'on fait éclater dans le gaz une série d'étincelles, au moyen d'une bobine de Ruhmkorff. Après trois fois vingt-quatre heures, le gaz a augmenté d'un septième de son volume. Un volume d'acide carbonique donnant un volume d'oxyde de carbone et un demi-volume d'oxygène, il en résulte que la décomposition a porté sur 28,6 pour 100 du gaz primitif. A partir de cette limite, et bien qu'il reste 64 pour 100 d'acide carbonique non décomposé, l'action s'arrête.

Si à ce moment nous mettons à la surface du mercure, dans le tube, un fragment de phosphore, celui-ci absorbera l'oxygène devenu libre, et le passage de l'étincelle produira une nouvelle décomposition, qui cette fois ne s'arrêtera que lorsque l'eudiomètre ne contiendra plus d'acide carbonique et sera rempli d'oxyde de carbone presque pur. Je dis presque, parce que l'oxyde de carbone lui-même se décompose partiellement en carbone et acide carbonique. Ce second effet, qui vient se greffer sur le premier, est beaucoup plus faible.

Nous pourrions multiplier les exemples, mais ceux que nous avons donnés suffisent pour établir le sens de ces réactions. Nous retrouverons les autres dans l'examen spécial de chaque combinaison.

### Dissociation des corps solides.

Les expériences des élèves de M. Deville sur la décomposition limitée de certains corps solides fournissant un gaz au moins comme produit de leur dédoublement, celles de M. Debray sur la dissociation du carbonate de chaux et des sels hydratés, de M. Isambert sur la dissociation des combinaisons solides que forme l'ammoniaque avec certains chlorures métalliques (chlorure d'argent, chlorure de calcium), celles de

M. Lemoine sur la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge, de MM. Troost et Hautefeuille sur la même question et sur les transformations du paracyanogène en cyanogène, de l'acide cyanique en acide cyanurique et en cyamélide ou réciproquement, conduisent à des résultats très-importants, se rattachant intimement aux phénomènes dont nous venons de parler.

En choisissant des corps solides qui se décomposent à des températures relativement basses, mesurables au moyen du thermomètre à mercure ou d'un thermomètre à air, on a l'avantage de pouvoir suivre et étudier la réaction à divers degrés de l'échelle thermométrique, dans des appareils qui se prêtent à la détermination exacte des tensions des produits gazeux ou volatils; et comme les produits gazeux dérivent uniquement de la décomposition, le composé initial choisi étant fixe, la tension ou la force élastique développée donne directement la mesure du degré de décomposition atteint. Dans ces conditions, les lois des phénomènes de dissociation ou de décomposition partielle apparaissent avec une grande netteté, les produits de la décomposition restant en présence dans un espace limité.

Prenons comme exemple la craie ou carbonate de chaux. Tout le monde sait que chauffée au rouge sombre, dans un four où s'établit un courant d'air entrant par le bas et sortant par la partie supérieure, elle se transforme en chaux vive. C'est ainsi que l'on prépare en grand la chaux nécessaire à la confection des mortiers de construction. L'acide carbonique mis en liberté par la chaleur est incessamment enlevé par le courant ascendant d'air, et la décomposition finit par être complète. Les choses se passeront tout autrement si nous portons le même carbonate de chaux à une température élevée, mais dans un espace restreint et clos, où le gaz carbonique sera forcé de s'accumuler. Mettons le vase fermé dans lequel nous chauffons la craie ou plutôt des cristaux transparents de spath d'Islande en communication avec un manomètre, les variations de la colonne mercurielle nous permettront de calculer à chaque instant la quantité d'acide carbonique devenue libre. Or voici ce que l'on observe:

Jusqu'à 350°, le manomètre ne bouge pas; la décomposition est donc nulle.

Vers 440°, une faible dépression révèle un commencement d'altération, confirmée par l'aspect terne que prend la surface des cristaux de spath d'Islande transparents au début.

A 860°, la tension acquiert rapidement une valeur égale à 85 millimètres environ, mais elle ne dépasse pas cette limite.

A 1040°, cette tension s'élève à 520 millimètres, puis cesse de croître davantage.

La valeur des tensions de l'acide carbonique mis en liberté croît donc

à partir d'une certaine température. Pour chaque température, elle acquiert une valeur maxima, qui ne peut être dépassée; enfin la masse du carbonate de chaux est sans influence sur cette tension limite, pourvu que cette masse ne soit pas trop petite[1].

En d'autres termes, le carbonate de chaux, chauffé dans un espace clos, ne subit qu'une décomposition partielle, limitée; pour une température déterminée, la décomposition s'arrête lorsque la tension ou la force élastique du gaz carbonique produit est arrivée à une certaine valeur constante.

Cette tension qui limite la décomposition croît avec la température, suivant une loi spéciale. Les proportions de la substance restée inaltérée par rapport à la masse décomposée ne jouent aucun rôle dans le phénomène[2].

Si, après avoir porté le corps à une température donnée et avoir atteint la tension maxima de dissociation, on laisse refroidir l'appareil jusqu'à une autre température inférieure à la première, la tension de l'acide carbonique diminue; une partie du gaz s'unit à la chaux vive, mais cette absorption s'arrête lorsque le manomètre marque la tension maxima correspondante aux nouvelles conditions de température.

En remplaçant dans ces expériences le carbonate de chaux par des sels hydratés qui se décomposent en eau et en sels anhydres fixes, par des chlorures métalliques combinés à l'ammoniaque qui fournissent du gaz ammoniac et un chlorure fixe, les phénomènes observés sont du même ordre et suivent des lois tout à fait analogues.

Ici encore, en chauffant dans un espace clos, la décomposition est limitée par une tension maxima de la vapeur d'eau ou du gaz ammoniac, tension dont la valeur croît avec la température d'après une loi déterminée. La marche du phénomène est généralement indépendante de la proportion de matière décomposée. Je dis généralement, parce que dans certains cas cette dernière loi offre des exceptions apparentes. Mais, en y regardant de près, on reconnaît que ces exceptions confirment la règle et sont dues à l'existence de plusieurs composés définis. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous étudierons les hydrates et les composés ammoniacaux en particulier.

1. Si l'on employait une quantité de craie telle qu'en se décomposant en totalité elle ne puisse fournir la dose d'acide carbonique nécessaire à élever la tension au maximum correspondant à la température de l'expérience, on atteindrait la décomposition complète. Dans les expériences résumées plus haut, le carbonate de chaux a toujours été pris en proportions suffisantes pour qu'au moment où la tension limite était atteinte, il restât un grand excès de carbonate non décomposé.

2. On peut même ajouter au carbonate de chaux employé un grand excès de chaux vive; la tension limite arrivera au même point que sans cette addition.

### Transformations allotropiques.

MM. Troost et Hautefeuille ont plus particulièrement examiné les lois des transformations allotropiques des corps, dans les cas où un corps solide fixe se convertit en un corps gazeux ou volatil, ou dans le cas inverse, le produit de la réaction restant, comme dans les exemples précédents, en présence du corps initial.

Nous avons déjà vu que les transformations allotropiques sont comparables aux combinaisons et aux décompositions chimiques. Un corps déterminé subit un changement d'état relativement stable, avec dégagement ou absorption de chaleur; mais ce changement, au lieu de se révéler par la production de deux corps distincts aux dépens d'un seul, ou d'un seul corps aux dépens de deux corps distincts, ne réside que dans le passage d'un corps unique à un corps unique. Nous n'avons donc jamais en présence que le produit initial et le produit transformé; sauf cette restriction, les lois du phénomène sont identiques.

Soit, par exemple, l'acide cyanurique, corps solide obtenu dans des conditions spéciales dont nous n'avons pas à nous occuper ici, et formé d'éléments dont la nature ne joue aucun rôle dans l'expérience dont il va être question, puisqu'elle n'a pas pour effet de les séparer. Quand on chauffe l'acide cyanurique à une température suffisamment élevée, il se convertit en un corps liquide très-volatil, à odeur forte et acide, l'acide cyanique. Cet acide est formé des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions. Il y a donc simplement transformation allotropique.

L'expérience étant faite en vase clos, avec un manomètre pour mesurer la tension de la vapeur d'acide cyanique, on constate qu'à partir de 150° la transformation partielle et croissante donne lieu à une augmentation de force élastique qui s'arrête à une valeur maximum pour chaque température, indépendante de la quantité d'acide cyanurique resté intact. Réciproquement, à la suite d'un abaissement de température, la tension décroît et revient au maximum correspondant au degré inférieur auquel on s'arrête.

La seule différence importante à noter, c'est que, dans les cas de transformations allotropiques, le temps nécessaire pour que la tension limite soit atteinte est souvent beaucoup plus long que dans les décompositions, soit que cette tension ait à augmenter, soit qu'elle ait à diminuer. Encore cette distinction n'est-elle pas absolue : ainsi certains sels hydratés n'atteignent leur limite de décomposition que très-lentement. Les transformations du phosphore rouge en phosphore ordinaire, ou réciproquement, celle du paracyanogène en cyanogène donnent lieu à des observations analogues.

### Appareils d'étude.

Les méthodes expérimentales au moyen desquelles on a établi ces lois remarquables de la dissociation et des transformations allotropiques peuvent varier dans les détails des dispositions pour chaque cas donné, mais elles présentent un caractère commun. La matière à décomposer ou à transformer est introduite dans un récipient qui communique d'une part avec une pompe pneumatique à mercure d'Alvergniat (fig. 128) ou de Sprengel, et d'autre part avec un manomètre à mercure formant baromètre à siphon et dont la branche ouverte est plus haute que l'autre. La jonction avec le manomètre est établie au moyen d'un tube creux en cuivre très-fin ; celle avec la machine pneumatique au moyen d'un tube en caoutchouc très-épais. On commence par faire le vide complet, puis on intercepte au moyen d'un robinet en verre la communication avec la machine pneumatique, et l'on porte le récipient à la température voulue. Lorsque la tension qui s'établit cesse d'augmenter, on peut expulser par la machine une certaine quantité du gaz produit par la dissociation, au besoin recueillir et examiner ce gaz (les dispositions de la machine d'Alvergniat se prêtent à cette manœuvre) : on verra la tension reprendre sa valeur constante au bout d'un temps plus ou moins long.

Fig. 128. — Dissociation des sels hydratés. (Debray.)

Dans les cas particuliers où, au lieu d'être gazeux, les produits de la décomposition sont condensables, comme l'acide cyanique, il faut avoir soin d'entourer le manomètre et toutes les parties de l'appareil qui ne

sont pas plongées dans l'étuve principale d'un serpentin, dans lequel circule la vapeur d'un liquide à point d'ébullition plus élevé que celui du liquide volatil formé.

Le récipient contenant le corps solide à chauffer à une température déterminée reçoit une forme convenable; c'est tantôt un ballon à col long et étroit, tantôt un tube; il est en verre ou en porcelaine vernie sur ses faces interne et externe, suivant la température qu'il aura à supporter. Au-dessus de 450°, on fera usage de la porcelaine.

Comme moyens de chauffage on emploie, suivant les cas, des bains d'huile, d'alliage, d'air chaud, ou des bains de vapeur d'un corps bouillant à une température connue. Ainsi, avec des bains de vapeurs de mercure, de soufre, de cadmium, de zinc, on peut obtenir quatre températures connues et constantes, assez éloignées les unes des autres (350°, 440°, 860 et 1040°). L'appareil dont on fait usage à cet effet se construit aisément au moyen d'une bouteille en fer servant au transport du mercure (fig. 129); on lui enlève la calotte supérieure, que l'on remplace par un collet circulaire à face plane, sur lequel se trouve fixé par des pinces à vis de pression un couvercle en fer portant à la partie centrale une tubulure, à travers laquelle passe le col du récipient en verre ou en porcelaine, dont le réservoir correspond au centre de la bouteille. S'agit-il de chauffer un tube, on adopte le dispositif de la figure 129. La bouteille en fer est traversée au milieu environ de sa hauteur par un tube en fer rivé et ouvert. A la partie supérieure de la bouteille est ajusté un gros tube en fer, de 60 à 80 centimètres de long, incliné à l'horizon d'environ 45° à 50°. Les joints du couvercle sont rendus hermétiques par un lut argileux; on ferme également avec du lut l'intervalle laissé libre entre le col du récipient et les parois de la tubulure. Le tout est placé sur un fourneau à gaz ou dans un fourneau à charbon.

Fig. 129. — Chauffage des tubes à la vapeur de mercure ou de soufre.

On entretient l'ébullition du métal ou du soufre de façon que les vapeurs montant dans une partie du tube incliné s'y condensent et retombent dans le récipient.

Avec le zinc, il est nécessaire de revêtir les parois internes et externes de l'étuve avec de l'argile pour éviter leur trop prompte usure.

L'emploi de ces bains est fort commode, puisqu'il simplifie la mesure des températures; mais il ne permet pas de suivre la marche du

phénomène à des degrés assez rapprochés. Aussi lui préfère-t-on souvent les bains métalliques avec des thermomètres à air[1].

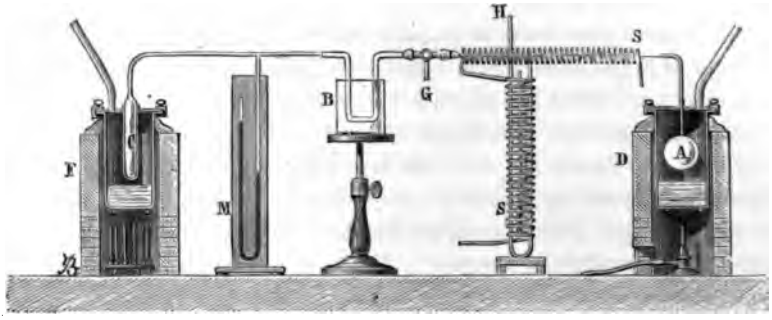



Fig. 130. — Appareil de MM. Troost et Hautefeuille pour l'étude de la dissociation de l'acide cyanurique.

C et A, récipients chauffés par la vapeur de mercure au moyen des fourneaux. — M et H, manomètres. — B, récipient à acide cyanique entouré d'un mélange réfrigérant. — S, serpentin dans lequel circule la vapeur d'eau. — G, tube à robinet mis en communication avec la pompe à mercure.

Les figures 130 et 131 représentent les dispositifs employés par

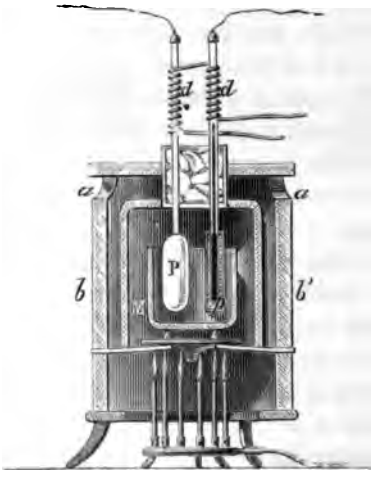



Fig. 131. — Étuve à air chaud à triple enveloppe (*a b*), pour l'étude des transformations du paracyanogène.

P, thermomètre à air. — *p*, tube récipient pour le paracyanogène.

MM. Troost et Hautefeuille pour étudier la dissociation de l'acide cyanurique et la transformation du paracyanogène.

1. Voir pour plus de détails sur cette question les ouvrages suivants : *Leçons sur la dissociation* professées à la Société chimique de Paris par M. H. Sainte-Claire Deville. Paris, 1864. — Debray, article *Dissociation* du *Dictionnaire de Chimie*, par Ad. Wurtz. — Isambert, thèse pour le doctorat ès sciences *Sur la dissociation des chlorures métalliques ammoniacaux*. — Troost et Hautefeuille, *Études sur les transformations isomériques et allotropiques*, dans les *Annales scientifiques de l'Ecole normale*. — Lemoine, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XII, p. 145 ; t. XXVII, p. 289.

### Dissociation dans un système homogène gazeux.

La vapeur d'eau, l'acide chlorhydrique, etc., fournissent des exemples de dissociations dans un système homogène gazeux; mais les phénomènes se passent à des températures trop élevées pour qu'il soit possible d'en étudier les lois d'une manière suivie. Tout au plus a-t-on obtenu à grand'peine les quelques déterminations numériques approchées, citées plus haut. Le cas d'un composé binaire gazeux, susceptible de se résoudre en ses deux éléments également gazeux, sans autre phénomène chimique possible que l'union inverse de ces deux éléments et la reconstitution partielle du composé initial, le tout se passant dans un milieu homogène, est le plus propre à révéler dans toute leur simplicité les lois de l'antagonisme entre la chaleur et la tendance à la combinaison. Malheureusement le nombre des corps rentrant dans ces conditions et se décomposant partiellement à des températures assez basses pour pouvoir être variées et mesurées est très-restreint. L'acide iodhydrique est à peu près le seul qui se prête à des expériences de cet ordre. Il a été étudié à ce point de vue, par M. Hautefeuille d'abord (*Comptes rendus*, t. LXIV, p. 608), et tout récemment d'une manière plus complète par M. Lemoine (*Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XII, p. 145). Les détails seront donnés à propos de l'histoire de l'acide iodhydrique; nous nous contenterons d'indiquer ici les résultats généraux.

En partant soit de l'acide iodhydrique (III), soit de mélanges à équivalents égaux d'iode et d'hydrogène ou de mélanges avec excès de l'un ou de l'autre élément, enfin en tenant compte, autant que possible, des causes de perturbation, M. Lemoine est arrivé aux conclusions suivantes, qui peuvent s'appliquer à tout système homogène du même genre.

La combinaison chimique est influencée dans les systèmes gazeux :

Par la chaleur ;

Par la pression ou plutôt par le rapprochement ou l'éloignement des molécules;

Par l'action des masses.

Si l'on prend comme terme initial soit la combinaison, soit ses éléments, on arrive pour une même température à la même limite de réaction, au même rapport entre le composé et la somme des éléments séparés; c'est là le caractère de tous les phénomènes de dissociation. La vitesse de la réaction varie dans des limites extrêmement étendues avec la température et la pression. Ainsi, avec l'acide iodhydrique, on compte par heure, à 440°, pour atteindre la limite ; à 350°, on compte par jour et à 260° c'est par mois qu'il faut compter. D'un autre côté, on

tend bien plus vite vers l'équilibre lorsque le système gazeux est à une forte pression, c'est-à-dire lorsque les molécules sont très-rapprochées les unes des autres. Rien n'appuie l'opinion favorable aux sauts brusques d'une limite à l'autre, opinion mise en avant par Bunsen.

La limite change notablement de valeur avec la température : plus celle-ci est élevée, plus la décomposition est prononcée. La pression a une influence bien moins marquée ; cependant on remarque généralement qu'une augmentation de pression tend à diminuer la masse des éléments libres.

Un excès de l'un ou de l'autre élément donne de la stabilité au composé et abaisse la limite de décomposition. Cette influence a été observée dans plusieurs circonstances, telles que l'acide iodhydrique avec excès d'iode, le perchlorure de phosphore avec excès de chlore, l'oxyde de méthyle avec excès d'acide chlorhydrique. L'influence de masse exercée par l'un des éléments est très-sensible, mais elle ne se modifie pas par sauts brusques. Même avec une très-grande inégalité par rapport aux proportions atomiques, la dissociation subsiste toujours et l on ne diminue pas indéfiniment la fraction du composé dissocié en augmentant la quantité de l'un des éléments.

### Théorie des phénomènes de dissociation[1].

Ceci posé, nous pouvons tenter de donner une théorie des phénomènes de dissociation. Nous savons que deux réactions inverses sont susceptibles de se produire en même temps, dans les mêmes conditions de température. Il est naturel de supposer qu'elles sont réellement simultanées et que la limite est déterminée par la condition que la quantité de corps formée par l'une des réactions, dans un temps donné, est égale à la quantité de ce même corps détruite par la réaction inverse, dans le même temps. Nous sommes ainsi amenés à faire intervenir la vitesse des réactions dans l'analyse des phénomènes.

Considérons d'abord comment les choses oivent se passer dans une décomposition non limitée. Chaque particule du corps se décompose pour son compte, indépendamment de ce qui se passe autour d'elle. La quantité totale décomposée dans chaque élément de temps est proportionnelle au poids de la substance employée. C'est ce qui résulte des observations de M. Berthelot sur la vitesse de décomposition du formiate de baryte, la quantité de gaz recueillie par minute, à une température déterminée, étant sensiblement proportionnelle aux poids du corps mis en expérience.

1. La théorie suivante a été présentée par Lemoine (*Annales de Chimie et de Physique*, (4), t. XXVII, p. 289.

Ainsi :

| | 50 grammes ont donné par minute : | 130 grammes ont donné par minute : |
|---|---|---|
| A 250°. . . . . | 4 cent. cubes de gaz | 9 cent. cubes de gaz |
| A 275°. . . . . | 5 — | 13 — |
| A 300°. . . . . | 7 — | 15 — |

Soient

P, le poids de matière employée ;

Y, la quantité décomposée au bout du temps $t$ ;

A, une constante fonction de la température.

On a

$$\frac{dY}{dt} = A(P - Y)$$

pour la quantité de corps décomposée dans l'unité de temps.

Envisageons en second lieu la combinaison non limitée entre deux corps. Ici deux cas sont possibles : 1° le mélange est homogène, comme dans un mélange de deux gaz (H + O, par exemple) ; 2° le mélange n'est pas homogène (chaux + acide carbonique, par exemple).

Dans le premier, on peut dire d'une manière approchée que la quantité de composé formée dans l'unité de temps est égale à

$$\frac{dY}{dt} = B \,.\, P \,.\, \frac{Q}{V}.$$

V est le volume du mélange gazeux ; P et Q, les poids des deux éléments ; B, une constante fonction de la température.

En effet, chaque particule de l'un des éléments ne peut agir que sur la portion du second corps qui se trouve dans son rayon d'activité chimique, et la masse de cette portion active est proportionnelle au poids sous l'unité de volume ou à $\frac{Q}{V}$.

Dans une réaction limitée par deux phénomènes inverses simultanés, il faut écrire que les vitesses des deux phénomènes sont égales ou que leurs effets s'annulent. On aurait donc

$$A(P - Y) = B \,.\, P \,.\, \frac{Q}{V}. \qquad (1).$$

Dans le cas de la vapeur d'eau, si P est le poids d'un mélange de vapeur d'eau et de ses deux éléments gazeux dans les proportions de combinaison, P — Y le poids de la vapeur d'eau existant au temps $t$,

$\frac{1}{9}$Y sera l'hydrogène libre,

$\frac{8}{9}$Y sera l'oxygène libre[1].

1. Puisque l'eau est formée de 8 parties en poids d'oxygène pour 1 partie d'hydrogène.

L'équation de condition pour la compensation devient :

$$A(P-Y)=B.\frac{8Y}{9}.\frac{4Y}{9V}=B.\frac{8Y^2}{81V}.$$

Ramenons au litre en divisant par V et posons $\frac{P}{V}=p.\frac{Y}{V}=y,\frac{81.A}{B.8}=$

on a $$\lambda(p-y)=y^2.$$

d'où $$y=\frac{\lambda}{2}\pm\sqrt{\frac{\lambda^2}{4}+\lambda p}.$$

M. Lemoine a appliqué cette théorie au cas d'un mélange d'iode et d'hydrogène, et par le calcul il a trouvé des résultats qui concordent sensiblement avec ceux de l'expérience.

Si le mélange des deux corps qui se combinent n'est pas homogène, s'il s'agit par exemple d'un solide et d'un gaz, on voit facilement, que la quantité du composé formé dans l'unité de temps $\frac{dY}{dt}$ doit être proportionnelle : 1° à une constante C, dépendant de la température; 2° à la surface S du solide; 3° à la force élastique du gaz F. En effet, les masses en état de réagir l'une sur l'autre à un instant donné sont proportionnelles à ces quantités. On a donc

$$\frac{dY}{dt}=C.S.F.$$

S'il y a deux réactions inverses qui se limitent et s'équilibrent, il faut exprimer que dans l'unité de temps le poids du corps décomposé est égal au poids du corps formé.

Soient, par exemple :

P, le poids d'un système non homogène de carbonate de chaux, de chaux vive et d'acide carbonique;

P — Y, le poids du carbonate de chaux;

V, le volume de l'acide carbonique.

La craie étant formée de $\frac{28}{50}$ de chaux et de $\frac{22}{50}$ d'acide carbonique, $\frac{28}{50}$Y sera le poids de la chaux, $\frac{22}{50}$Y sera le poids de l'acide carbonique.

On a d'une part pour la combinaison :

$$\frac{(dY)_1}{dt}=C.\ S.\frac{Y}{V}\ \frac{22}{50}.$$

La décomposition ou le dégagement d'acide carbonique sensibles ne s

produisent qu'à la surface, à cause des décompositions et des recompositions intérieures.

Celle-ci est donc exprimée en vitesse par

$$\frac{(dY)_1}{dt} = A \cdot S,$$

et par suite on aura comme condition d'équilibre

$$\frac{(dY)_1 - (dY)_2}{dt} = 0,$$

ou

$$A \cdot S = C \cdot S \cdot \frac{Y}{V} \cdot \frac{22}{50},$$

ou

$$A = C \frac{Y}{V} \cdot \frac{22}{50}.$$

Le phénomène est donc limité par une tension $\frac{Y}{V}$ indépendante du poids et de la surface, c'est-à-dire de l'état de division du calcaire employé : ce qui est conforme à l'expérience.

### Conditions de possibilité des phénomènes de dissociation.

Toutes les décompositions ou transformations ne sont pas limitées; ainsi, en chauffant en vase clos du chlorate de potasse ou de l'oxyde d'argent à une température suffisante pour que la décomposition puisse commencer, on verra la tension augmenter jusqu'à épuisement du produit soumis à l'expérience. Nous trouvons la raison de cette différence dans la possibilité ou l'impossibilité d'une réaction inverse. L'observation démontre que l'oxygène et l'hydrogène libres s'unissent à une température où le produit de leur combinaison peut se détruire. Dans ces cas et dans les cas analogues, deux réactions inverses se produisent simultanément. Au contraire, le chlorure de potassium et l'oxygène, l'argent et l'oxygène libres, ne se recombinent pas directement, et par conséquent la décomposition ira jusqu'au bout.

D'une manière générale, on a constaté que les corps qui se décomposent par la chaleur sans que leurs parties constitutives aient de la tendance à s'unir à nouveau, appartiennent à la classe des composés formés indirectement et avec absorption de chaleur. La théorie mécanique, appliquée aux phénomènes chimiques, permet de prévoir ces deux ordres de phénomènes, à savoir les décompositions réversibles et celles qui ne le sont pas. Si l'on chauffe un corps de zéro à une

température déterminée, il aura absorbé une certaine quantité de chaleur qui, en général, aura produit trois effets :

1° Une élévation de température;

2° Un travail externe;

3° Des changements physiques ou chimiques, c'est-à-dire un travail interne.

En retranchant de la chaleur employée celle qui correspond au travail externe, d'après l'équivalent mécanique de la chaleur (425 ou 436), nous obtenons la chaleur contenue dans le corps sous forme de température et de travail interne; c'est ce que Thomson nomme l'*énergie mécanique* du corps porté à une température déterminée. Elle ne représente pas l'énergie absolue, mais la différence entre l'énergie actuelle et celle prise à la température initiale.

Soient maintenant deux corps qui se combinent, O et H. Avant la combinaison, chacun de ces deux éléments a une certaine énergie; la combinaison étant provoquée, il se dégage de la chaleur, et si ensuite la vapeur d'eau est refroidie à la température qui a précédé la combinaison, la quantité d'énergie qu'elle contiendra en moins que les éléments sera égale à la chaleur dégagée, le travail extérieur étant nul.

Deux cas peuvent se présenter. 1° Le corps contient plus d'énergie que ses composants : il dégagera de la chaleur en se détruisant. 2° Le corps contient moins d'énergie que ses composants : il absorbera de la chaleur en se décomposant. Dans le premier cas, les composants ne pourront se combiner, car la somme des énergies qu'ils possèdent chacun ne suffit pas à la formation du composé à la même température, à moins de supposer qu'ils n'empruntent de l'énergie à l'enceinte ou que la température ne s'abaisse. L'expérience tend à prouver que ce phénomène ne se présente pas dans la pratique. Dans le second cas, au contraire, l'énergie des composants est plus grande que celle du composé, et l'on conçoit que l'action inverse de recomposition puisse avoir lieu.

# CHAPITRE V

## LOIS NUMÉRIQUES OU RAPPORTS PONDÉRABLES SUIVANT LESQUELS S'EFFECTUENT LES COMBINAISONS CHIMIQUES

### Aperçu historique.

Il ne sera pas sans intérêt de donner un court aperçu historique de cette question, pour montrer de quelle série de recherches et d'idées vraies et fausses se sont peu à peu dégagées les lumières qui éclairent notre chimie moderne.

La notion de quantités et de poids définis présidant aux combinaisons chimiques se retrouve, quoique confusément, à une époque assez reculée. Elle est née de l'étude des sels, ou plutôt de l'action des acides sur les alcalis.

Les phénomènes de saturation réciproque[1] que ces corps exercent les uns sur les autres sont plus faciles à saisir quantitativement que tout autre. Aussi voyons-nous Geber, chimiste arabe du cinquième siècle, fixer la dose de vinaigre nécessaire pour précipiter le soufre du foie de soufre (polysulfure de potassium).

D'après Van Helmont (1640), pour séparer la silice d'une solution de silicate de potasse (liqueur des cailloux), il convient d'ajouter la quantité d'acide exigée pour la *saturation* de l'alcali.

L'idée de neutralité des sels était familière à Boyle (1627 à 1691).

Vers la fin du dix-septième siècle, G. Homberg détermine les quantités des divers acides alors connus (acides acétique, nitrique, sulfurique, chlorhydrique) qui saturent un même poids de sel de tartre ou carbonate de potasse; il recherche en même temps l'augmentation de poids éprouvée par l'alcali saturé par ces acides.

1. Les acides et les alcalis ont des propriétés opposées. Les premiers possèdent une saveur aigre et rougissent la teinture de tournesol; les seconds ont une saveur de lessive et bleuissent la teinture rougie par les acides. Quand on mélange un corps acide avec un alcali, les caractères distinctifs tendent à disparaître, et, avec des doses convenables de chacun, on obtient une masse qui n'est ni acide ni alcaline; c'est à ce moment qu'il y a saturation.

Boerhaave (1782), dans son *Traité de chimie*, dit qu'en ajoutant peu peu un acide à du sel lixiviel (carbonate de potasse) on arrive à un poi de la réaction où l'alcalinité disparaît sans que la masse soit acide. C point est appelé *saturation* et le composé obtenu est dit neutre (*sali sic dicta neutra*).

Les recherches de Homberg restèrent longtemps sans continuateurs, et ce n'est que vers la fin du dix-huitième siècle que cette importante question fut reprise. A cette époque, Bergman, célèbre chimiste suédois, puis Kirwan, déterminent, par l'analyse, les poids respectifs des diverses bases capables de saturer un même poids d'un acide, et les poids des divers acides susceptibles de saturer un poids constant d'une même base. Leurs recherches sont dirigées par la pensée d'arriver ainsi à expliquer et à mesurer les tendances plus ou moins grandes de divers corps analogues à former combinaison avec une même substance prise comme terme de comparaison.

Leurs résultats, pour la plupart inexacts et souvent très-éloignés de la vérité, comme on peut le constater dans la note ci-dessous [1], où les nombres trouvés sont mis en regard des nombres vrais, ne les conduisirent qu'à des lois éphémères et en dehors de la réalité des choses. Ils ne permirent pas à Bergman de démêler l'explication d'un fait qui avait vivement attiré l'attention des chimistes de cette époque : il s'agit de la conservation de la neutralité après double décomposition effectuée entre deux sels neutres.

Si l'on met en présence, en solution aqueuse, du nitrate de baryte et du sulfate de potasse, les deux sels échangent leurs acides et leurs bases on obtient un dépôt insoluble de sulfate de baryte et du nitrate de po

1. Aperçu des résultats de Bergman.

| 100 parties de soude exigent : | 100 parties de potasse exigent : |
|---|---|
| 78,5 ( 85) parties d'acide sulfurique, | 177 (128) parties d'acide sulfurique, |
| 64 (114) — — azotique, | 135,5 (172) — — azotique, |
| 51,5 ( 58) — — muriatique. | 125 ( 87) — — muriatique, |

Aperçu des résultats de Kirwan :

100 parties des divers acides de la première colonne verticale saturent les poids des divers bases inscrits dans les colonnes verticales correspondantes.

| | POTASSE | SOUDE | AMMONIAQUE | BARYTE | STRONTIANE | CHAUX |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Acide sulfurique.. | 121 (118) | 78 ( 78) | 26 (42) | 200 (192) | 138 (130) | 79 ( 75 |
| — azotique. .. | 117 ( 87) | 73 ( 58) | 40 (31) | 178 (142) | 116 ( 96) | 58 ( 55 |
| — muriatique. | 177 (172) | 136 (114) | 58 (62) | 314 (280) | 216 (190) | 118 (100 |
| — carbonique. | 95 (107) | 150 (142) | | 334 (348) | 231 (236) | 122 (115 |

tasse reste en solution. Les deux sels primitifs étaient *neutres;* les produits du double échange le sont également. Pourquoi? Cette question fut longtemps agitée entre les savants de cette époque.

D'après les rapports de combinaisons entre acides et bases publiés par Bergman, on ne comprend pas la conservation de la neutralité. Une semblable contradiction impliquait forcément l'inexactitude de ces rapports, comme le fit remarquer Guyton de Morveau.

C'est à Wenzel, chimiste allemand contemporain de Bergman[1], que Berzélius attribue l'explication vraie du phénomène. Les analyses publiées dans son *Traité de l'affinité* (*Lehre von den Verwandschaften;* Dresde, 1777) sont remarquablement exactes, eu égard aux procédés imparfaits dont on disposait alors. Si, comme on l'a relevé depuis[2], il n'a pas énoncé formellement la loi qui porte son nom, celle-ci se trouve contenue implicitement dans les résultats de ses expériences.

| | | | |
|---|---|---|---|
| On dissout. . . . . | 363 | parties | d'azotate de chaux |
| contenant . . . . . | 240 | — | d'acide azotique |
| et. . . . . | 123 | — | de chaux, |
| et l'on décompose ce sel par . . . | 530,4 | — | de sulfate de potasse. |
| Les . . . . . | 240 | — | d'acide sulfurique |
| renfermées dans le sulfate employé neutralisent. . . . . | 162,5 | — | de chaux. |
| Par conséquent, pour les. . . . | 123 | — | de chaux de l'azotate |
| il faudra. . . . . | 181,5 | — | d'acide sulfurique, |
| auxquelles correspondent. . . . . | 220 | — | de potasse. |
| La double décomposition n'utilise donc que 181,5 + 220 ou. . . | 401,5 | — | de sulfate de potasse. |
| Restent en présence : | | | |
| 1° 530,4 — 401,5 ou. . . . . | 128,9 | — | de sulfate de potasse; |
| 2° . . . . . | 220 | — | de potasse, |
| . . . . . | 240 | — | d'acide azotique. |

La liqueur étant neutre, les deux derniers nombres doivent nécessairement exprimer les rapports réciproques de neutralisation de l'acide azotique et de la potasse. L'expérience confirme cette conclusion, car

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wenzel trouve que. . . . . | 240 | parties | d'acide azotique |
| exigent. . . . . | 222 2/3 | — | de potasse. |

1. Charles-Frédéric Wenzel, né à Dresde en 1740, mort à Freiberg en 1795, directeur de l'exploitation des mines de Freiberg depuis 1780.

2. N'ayant pas eu entre les mains le mémoire très-rare de Wenzel, je n'ai pu m'assurer si réellement Berzélius, qui le premier l'a mis en évidence, y avait vu ce qui n'y était pas, et si le savant de Freiberg doit être définitivement privé de son principal titre de gloire, comme

La conclusion immédiate à tirer de là, c'est que les poids 240 et 181,5 des acides azotique et sulfurique qui neutralisent la même quantité 123 de chaux, neutralisent aussi la même quantité 220 de potasse.

De même, les poids 123 et 220 de chaux et de potasse qui neutralisent 181,5 parties d'acide sulfurique, neutralisent aussi le même poids 240 d'acide azotique.

Wenzel étendit les recherches de cette nature à un grand nombre de sels et jeta un nouveau jour sur la question du maintien de la neutralité, restée jusque-là obscure. Il reconnut, comme conséquence de l'interprétation qu'il donnait, que, la composition des sels neutres étant subordonnée à des lois numériques fixes, on peut calculer indirectement celle de beaucoup de sels dont l'analyse directe serait difficile.

La *loi attribuée à Wenzel* peut s'énoncer d'une façon générale de la manière suivante :

1° Les poids $b$, $b'$, $b''$, .... des diverses bases qui neutralisent un même poids $a$ d'un acide sont aussi ceux qui neutralisent un même poids $a'$ d'un autre acide, poids que l'expérience permet de déterminer.

2° Les poids $a$, $a'$, $a''$, ..., des divers acides qui neutralisent un même poids $b$ d'une base sont aussi ceux qui neutralisent un même poids $b'$ d'une autre base, poids que l'expérience permet de déterminer.

On peut aussi la présenter ainsi : $b$, $b'$, $b''$, ..., étant les poids de diverses bases qui saturent un même poids $a$ d'un certain acide, $b_1$, $b'_1$, $b''_1$, ..., étant les poids de ces mêmes bases qui saturent un même poids $a_1$ d'un autre acide, on aura la proportion

$$b : b_1 :: b' : b'_1 :: b'' : b''_1 \ldots.$$

Quelques années après, J. B. Richter, chimiste de la manufacture de porcelaines de Berlin, publiait, sous le nom de *Stœchiométrie* (στοιχεῖον, élément) ou art de mesurer les éléments (1789 à 1802), un travail dans lequel il arrive aux mêmes conclusions que Wenzel touchant la cause de la conservation de la neutralité et qu'il énonce avec plus de netteté. Se servant de procédés d'analyse indirecte analogues et examinant par le calcul et l'expérience chaque acide dans sa relation avec les bases, Richter dressa une série de tables qui furent un peu plus tard ramenées par Fischer à une table unique, par un

le veulent M. Hess (*Journal für praktische Chemie*, t. XXIV, p. 420) et Schweigger (*Stœchiometrische Reihen;* Halle, 1853). Dans ce doute que m'inspire le grand nom de Berzélius et jusqu'à plus ample information, j'ai cru devoir maintenir le nom de *loi de Wenzel*.

simple calcul de proportions. Cette table[1] est la première table d'équivalents qui ait été publiée.

On est porté à croire que ces résultats, aussi importants qu'inattendus, ont dû trouver un accueil enthousiaste dans le monde savant. Il n'en fut rien. Ils restèrent longtemps oubliés et négligés ou tenus en suspicion à cause de leur divergence avec ceux de Bergman. Du reste, à ce moment, les regards étaient dirigés vers un autre point de l'horizon scientifique. Lavoisier sapait par sa puissante logique les bases de la théorie de Stahl. Les idées sur les réactions chimiques subissaient une telle révolution, que toute l'attention du monde savant était tournée vers cette lutte mémorable.

Une seconde question avait attiré depuis longtemps la curiosité des chimistes. C'est celle qui se rapporte aux précipitations d'un métal par un autre.

Exemple. — Une solution de nitrate d'argent mise en contact avec une lame de cuivre donne un dépôt d'argent métallique; le cuivre se dissout et forme du nitrate de cuivre. Ces réactions, envisagées d'abord comme de véritables transmutations, reçurent une interprétation plus exacte de la part d'Angelus Sala, de Van Helmont, de Silvius de la Boë; ils reconnurent que le cuivre ou l'argent précipités par le fer préexistent dans la solution primitive et que le fer prend leur place dans leur combinaison avec l'acide.

Bergman examina le premier la question au point de vue quantitatif. Il remarque qu'après la précipitation du métal de sa solution neutre par un autre métal, le liquide reste neutre et que par conséquent il se dissout autant de métal précipitant qu'il est nécessaire pour conserver la neutralité avec l'acide du sel.

Richter, qui s'est également occupé de ce point, fournit l'énoncé vrai qui règle le phénomène: « L'ordre quantitatif du pouvoir spécifique de neutralisation des métaux par rapport à un acide est inverse de l'ordre quantitatif de combustibilité et proportionnel à la quantité d'oxygène à laquelle ils se combinent. »

1. TABLE DE FISCHER CALCULÉE D'APRÈS LES TABLES DE RICHTER.

| Bases. | | Acides. | |
|---|---|---|---|
| Alumine | 525 | Carbonique | 427 |
| Magnésie | 615 | Fluorique | 427 |
| Ammoniaque | 672 | Sébacique | 706 |
| Chaux | 793 | Muriatique | 712 |
| Soude | 859 | Oxalique | 755 |
| Strontiane | 1329 | Phosphorique | 979 |
| Potasse | 1605 | Formique | 988 |
| Baryte | 2222 | Sulfurique | 1000 |
| | | Succinique | 1209 |
| | | Nitrique | 1405 |
| | | Acétique | 1480 |
| | | Citrique | 1683 |
| | | Tartareux | 1694 |

Ainsi, il faut moins de cuivre que de plomb pour utiliser 100 grammes d'oxygène. Pour saturer le même poids d'acide il faut aussi moins de cuivre que de plomb, et les seconds nombres sont entre eux dans le même rapport que les premiers. L'énoncé de Richter peut être traduit comme il suit :

*Loi de Richter.* — Les poids des divers métaux qui se remplacent dans leurs combinaisons avec un même poids d'acide sont entre eux dans les mêmes rapports que les poids de ces métaux qui s'unissent à un même poids d'oxygène.

Jusqu'ici les questions de quantité ne sont soulevées que dans quelques cas particuliers. Bergman, Kirwan, Wenzel, Richter, sont uniquement préoccupés de la neutralité des sels. Personne ne songe encore à étendre ces résultats partiels à la généralité des faits chimiques.

A vrai dire, il ne pouvait en être autrement. La notion d'élément était mal comprise et mal définie. Les métaux étaient encore considérés par un grand nombre de savants comme des combinaisons de terres avec un être insaisissable, le *phlogistique*. Chauffés, ils perdaient ce phlogistique, et devenaient terres (oxydes). L'existence de l'oxygène, la composition de l'air, de l'eau et de la plupart des acides n'étaient même pas connues qualitativement.

C'est à cette époque (1772-1783) que les travaux de Lavoisier, poursuivis avec une logique admirable, établirent les solides assises de la chimie actuelle. Si la chimie est vieille comme le monde, la chimie moderne date de Lavoisier. La révolution complète qui s'opéra alors dans les idées sur la nature des phénomènes chimiques et sur le vrai sens des réactions a été retracée dans un langage élevé par M. Dumas, dans ses *Leçons de philosophie chimique* professées au Collège de France (1838). Nous lui empruntons la meilleure part de ce que nous avons à dire sur Lavoisier.

Dès le début de ses recherches, Lavoisier est guidé par cette pensée qui lui apparaît comme un phare de vérité, que rien ne se perd et que rien ne se crée ; que tous les phénomènes chimiques sont dus à des déplacements de matière, à l'union et à la séparation des corps. Après une longue suite de travaux inspirés tous par cette grande idée, il est amené à dire, avec preuves en main : « En effet, je puis considérer les matières mises en présence et le résultat obtenu comme une équation algébrique, et en supposant successivement chacun des éléments de cette équation inconnu, je puis tirer une valeur et rectifier ainsi l'expérience par le calcul et le calcul par l'expérience. » La balance est entre ses mains un véritable réactif.

Les lignes que nous venons de citer résument sa méthode expérimentale et la manière dont il envisageait les questions de quantité. Dans

ce système, il n'est pas encore question de proportions définies, de proportions multiples, et de toutes les lois numériques qui nous semblent aujourd'hui être la base même de la chimie. Aussi Berthollet, tout en restant parfaitement d'accord avec la théorie et les vues de Lavoisier, pouvait-il admettre la continuité dans l'acte de la combinaison chimique. Pour Berthollet, l'action chimique exercée entre deux corps étant proportionnelle à l'affinité et aux masses mises en présence, il en résultait comme conséquence forcée qu'un poids A d'un corps devait être susceptible de s'unir à des poids de plus en plus grands d'un autre corps, sans qu'il y eût réellement discontinuité dans les quantités combinées. On connaissait cependant déjà la constance de composition quantitative de certains corps, tels que les sels cristallisés ou insolubles précipités par double décomposition ; mais, suivant Berthollet, la séparation de ces produits, formés d'après des proportions constantes et définies, est due à l'intervention de certaines forces venant contrebalancer les effets de l'action chimique et arrêter brusquement sa continuité. Une de ces forces est la cohésion, c'est-à-dire la tendance à la solidification, à la cristallisation, à la précipitation ou à la volatilisation.

Exemple. — Mettons en présence de la baryte et de l'acide sulfurique dissous. L'action chimique tend à s'établir proportionnellement aux affinités respectives des deux corps et à leurs masses ; mais dès qu'il s'est formé un composé de 76,5 parties de baryte et de 40 parties d'acide sulfurique, la cohésion ou la tendance à prendre la forme solide est assez grande pour déterminer la précipitation du sulfate de baryte, qui se trouve ainsi soustrait à l'action chimique.

Cette manière de voir fut combattue par Proust. L'éminent chimiste fit voir le premier, par d'importants et nombreux travaux, que les composés distincts, définis et doués de propriétés constantes offrent toujours les mêmes rapports entre les poids des parties constitutives ou des éléments combinés. C'est la *loi des proportions définies*.

Proust établit en outre que, lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, on passe brusquement et sans transitions successives d'un rapport à l'autre. Son registre d'expériences renfermait en puissance la loi de Wenzel, appliquée non plus seulement aux combinaisons des acides et des bases, mais encore à celles des éléments entre eux. Il y a plus : si Proust, au lieu de calculer ses analyses pour 100 de matière, eût songé, dans les cas des combinaisons multiples entre deux éléments, à comparer les poids de l'un d'eux qui s'unissent à un même poids de l'autre, il eût certainement été frappé de la simplicité des nouveaux rapports, et la loi des proportions multiples ne lui aurait pas échappé. Une règle de trois eut suffi pour mettre en évidence un des principes les plus importants de la chimie.

En s'appuyant sur un très-petit nombre de faits d'expérience, Dalton, professeur à Manchester, formula cette loi des proportions multiples qui fut promptement confirmée par les recherches de Wollaston et de Berzélius. Voici comment ce dernier parle des travaux de Dalton et de Wollaston au début de son grand mémoire intitulé : *Essai sur la recherche des rapports définis et simples suivant lesquels sont unis les éléments de la nature inorganique* (1810) :

« Pendant que j'étais occupé de ces expériences, je reçus le journal de Nicholson de novembre 1808 et j'y trouvai les travaux de Wollaston sur les sels acides, recherches inspirées par l'*hypothèse* de Dalton, d'après laquelle, lorsque des corps se combinent en plusieurs proportions, ces proportions se forment toujours par la simple multiplication du poids de l'un des corps par 1,5, 2, 3, 4, etc. Les expériences de Wollaston[1] paraissent confirmer cette *hypothèse*. Cette manière d'envisager les combinaisons est destinée, si l'*hypothèse* de Dalton est reconnue exacte, à jeter une si vive lumière sur l'affinité chimique, qu'elle pourra être considérée comme le plus grand pas de fait jusqu'ici pour constituer la chimie en science. J'ignore comment Dalton a cherché depuis à établir son hypothèse. »

Ces lignes montrent que Dalton dans cette circonstance a été plus hardi et plus heureux que prudent en généralisant quelques observations qui pouvaient dériver d'un hasard, puisque en 1810 Berzélius traitait encore de simple hypothèse la loi formulée par le chimiste anglais.

Berzélius tire de ses propres expériences les deux conséquences suivantes :

1° Quand deux corps se combinent en plusieurs proportions, cette union se fait toujours suivant les rapports fixes que voici : une même quantité A de l'un peut s'unir à des quantités de l'autre exprimées par

$$B, \quad 1{,}5\,B, \quad 2\,B, \quad 4\,B.$$

2° Quand deux corps A et B sont tous deux susceptibles de s'unir à deux autres corps C et D, la quantité de C qui s'unit à A est à la quantité de D qui s'unit à A dans le même rapport que les quantités de C et D qui s'unissent à B.

Exemple. — 100 parties de plomb s'unissent à 15,6 parties de soufre. 100 parties de plomb s'unissent à 7,8 parties d'oxygène. 100 parties de fer s'unissent à 58,8 parties de soufre. On peut calculer la quantité d'oxygène qui s'unit à 100 parties de fer pour former l'un des oxydes de fer (l'oxydule), en posant la proportion

$$15.6 : 7.8 :: 58{,}8 : x,$$

1. Sur les oxalates neutres et acides de potasse.

d'où

$$x = 29,4.$$

L'expérience donne 29,5.

Comme on le voit, la 2e proposition n'est autre chose que la loi de Wenzel et Richter généralisée.

On peut ainsi calculer toutes les combinaisons binaires, et ce calcul, s'il s'appuie sur des données exactes, fournira des résultats plus certains que l'analyse ordinaire. Aussi Berzélius cherche-t-il à fixer les données fondamentales au moyen d'analyses aussi rigoureuses que possible, auxquelles il donne le nom *d'analyses normales*. De fait, il consacra dès ce moment une grande partie de sa carrière scientifique si bien remplie à la mesure de ces données fondamentales, que l'on a depuis appelées *équivalents*, *nombres proportionnels*, *poids atomiques*. Le beau travail de Berzélius sur les rapports définis et simples, etc., parut en 1810.

Deux ans auparavant (1808), Gay-Lussac avait lu à la Société philomathique un important mémoire sur les rapports en volumes suivant lesquels s'effectuent les combinaisons des gaz entre eux. Ce mémoire renferme en substance la *loi des combinaisons des gaz, dite loi de Gay-Lussac.*

L'illustre savant fut conduit à s'occuper de cette question à la suite de recherches entreprises en commun avec A. de Humboldt sur l'eudiométrie. Ils avaient constaté que la combinaison entre l'hydrogène et l'oxygène a toujours lieu dans les mêmes rapports, que ce soit l'hydrogène ou l'oxygène qui domine, en second lieu que ce rapport est égal à 2 : 1.

Frappé de cette simplicité remarquable, il entreprit une série de recherches avec d'autres gaz, recherches à la suite desquelles il put dire :

1° Que les combinaisons binaires des gaz entre eux s'effectuent suivant des rapports de volumes très-simples, tels que 1 à 1 ou 1 à 2 ou 1 à 3 ;

2° Que, lorsque la combinaison est elle-même un gaz, il existe toujours un rapport simple entre le volume du gaz composé et la somme des volumes des gaz constituants.

Nous voyons, d'après cet aperçu historique, que la fin du dix-huitième et le commencement du dix-neuvième siècle ont été féconds en découvertes de premier ordre. C'est de cette époque que datent les lois les plus fondamentales des combinaisons chimiques.

En résumé, Bergman inaugure la méthode quantitative dans les recherches chimiques. Wenzel et Richter établissent chacun de leur côté la raison du maintien de la neutralité des sels pendant la double décomposition et la loi des équivalences appliquée aux combinaisons des

acides et des bases. Richter montre que les poids des divers oxydes talliques qui se combinent à un même poids d'un acide renferme même quantité d'oxygène.

Lavoisier fait envisager les phénomènes de combinaison et de dé position chimiques sous un jour tout nouveau, en établissant que sont de simples mutations de matière et de corps, que rien ne se et rien ne se crée.

Puis surgissent, successivement et coup sur coup comme des co quences de la méthode et des idées de Lavoisier, la loi des proporti définies de Proust, celle des proportions multiples de Dalton, Wolla et Berzélius, le développement et l'extension de toutes ces lois m riques à l'ensemble des combinaisons chimiques, enfin la loi volumes de Gay-Lussac.

On peut dire qu'à partir de cette époque le terrain mouvant lequel on bâtissait autrefois est solidifié.

Les fondements de la science sont établis, et le vaste édifice, à la co struction duquel nous assistons encore, peut s'élever majestueusem sans que l'on ait à craindre de le voir s'affaisser. Ce qui a été fait puis s'appuie et s'appuiera toujours sur ces assises inébranlables. chimie moderne date de cette époque, et non d'une autre.

### I. — Loi de la conservation du poids de la matière mise en jeu dans les réactions chimiques.

Dans tous les phénomènes qu'il nous est donné d'observer, la m tière se révèle comme indestructible. Rien ne se perd, rien ne se cré et nous n'assistons qu'à des changements d'état, symptômes appare de la transformation de la chaleur en travail interne ou du travail i terne en chaleur. Quelle que soit la nature de ce changement d'éta qu'il s'opère avec le concours d'une substance unique ou de plusieu qu'il soit stable entre certaines conditions limites ou instable et disp raissant dès que les causes provocatrices cessent d'agir, le poids de matière mise en jeu reste invariable.

Un poids P de glace chauffée se transforme, suivant la température atteinte, en un poids $p$ d'eau liquide et un poids $p'$ de vapeur, ou e un poids $m$ de vapeur + un poids $n$ d'oxygène + un poids $q$ d'hydr gène. Dans l'un des cas on a la relation

$$P = p + p';$$

dans le second, on a la relation

$$P = m + n + q.$$

Un poids A de phosphore chauffé à 250° fournit en vase cl

un poids $a$ de phosphore liquide + un poids $b$ de phosphore rouge + un poids $c$ de phosphore en vapeur. On a également

$$A = a + b + c.$$

En portant à une température élevée un poids C de cuivre avec un poids S de soufre, on obtient du sulfure de cuivre noir, et si S est suffisamment grand, il reste un poids $s$ de soufre. Mais l'équation

$$C + S = \underbrace{[C + (S - s)]}_{\text{Sulfure de cuivre.}} + s$$

est toujours satisfaite.

La chimie entière est la vérification de cette loi, qui n'offre aucune exception.

### II. — Loi des proportions fixes et définies.

Distinguons d'abord un *corps défini* d'un *mélange* de deux ou plusieurs corps. Tout le monde sait que dans les terrains volcaniques on trouve à fleur de terre une matière friable, grisâtre, ou jaune sale, possédant la propriété de brûler avec une flamme bleue, en répandant une odeur piquante et désagréable. Si nous distillons cette terre dans un alambic convenablement disposé, nous recueillons dans le récipient un liquide oléagineux rouge foncé qui se fige par refroidissement en une masse jaune clair, cassante, électrisable par frottement, formée de cristaux enchevêtrés. Quelle que soit la localité qui aura fourni cette terre, le corps jaune volatil se présentera toujours avec des qualités constantes, identiques; il fondra à 114°, entrera en ébullition à 443°, cristallisera en longues aiguilles par le refroidissement du liquide fondu, se dissoudra en mêmes proportions dans le sulfure de carbone, et se séparera, après évaporation du dissolvant, en beaux octaèdres transparents. Le soufre ainsi obtenu est un *corps défini*.

Au fond de l'alambic où s'est opérée la distillation, il reste une poudre grise, fixe et infusible. La terre primitive renfermait donc du soufre plus cette poudre grise. Doit-on l'envisager elle-même comme une combinaison définie, une espèce formée par l'union du soufre avec la terre grise, ou n'est-elle qu'un mélange des deux principes isolés? A cette question on peut répondre qu'il y a simplement mélange, parce que les propriétés de cette terre varient notablement avec le lieu d'extraction. Les unes fournissent beaucoup de soufre à la distillation, et les autres très-peu et beaucoup de résidu fixe. De plus, si l'on examine à un grossissement assez fort une parcelle de ce minerai, on voit très-bien les grains jaunes de soufre pur à côté des particules grises que l'on recon-

nait alors comme formées de débris des roches voisines désagrégées. Le soufre étant soluble dans le sulfure de carbone, il suffira de laver le minerai avec ce liquide pour isoler le même résidu que sépare l'action de la chaleur. Pour toutes ces raisons, nous concluons que le minerai est un *mélange*. Il nous sera tout aussi facile de prouver que la poudre à canon est un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon et non une combinaison. Un lavage à l'eau entraîne et dissout le salpêtre : un lavage au sulfure de carbone du résidu séché élimine le soufre ; reste la poussière de charbon avec ses caractères propres.

A première vue, rien ne ressemble plus à un corps défini que certaines roches volcaniques éruptives. Cependant l'examen microscopique de lames minces taillées dans ces roches, l'emploi de puissants électro-aimants et de certains réactifs dissolvants, appliqués à la poudre de ces matériaux, ont permis à M. Fouqué de les partager en plusieurs espèces minéralogiques, plus ou moins intimement mélangées, et de déterminer la nature de ces espèces.

*Un corps doit être envisagé comme un mélange toutes les fois que, par l'emploi de moyens qui ne sont pas de nature à provoquer des réactions chimiques, on peut mettre en évidence les caractères distincts de deux ou plusieurs espèces de matières.*

*Dans le cas contraire, on a un principe défini, une espèce.*

Il est évident qu'une conclusion de ce genre n'est valable que lorsqu'on a épuisé tous les moyens d'investigation dont on dispose. Cette remarque s'applique surtout aux cas où il s'agit de distinguer les uns des autres, dans un mélange, des corps très-voisins par leurs qualités. Dans un grand nombre de circonstances, la constatation franche d'une seule propriété, telle que le point de fusion, le point d'ébullition, la forme cristalline, la densité, etc., suffit pour fixer les idées.

Un des caractères les plus importants d'un principe défini, c'est la *constance dans la composition chimique*. Un élément, par cela même qu'il est élément, constitue une espèce.

*Toute espèce* qui n'est pas simple, élémentaire, est formée des mêmes éléments, combinés dans les mêmes proportions pondérables. L'eau est une espèce, un corps défini, parce que, débarrassée par distillation des substances fixes, minérales, qu'elle peut tenir en dissolution et qu'elle a empruntées aux terrains traversés ou à l'atmosphère, elle se présente toujours comme formée par l'union de 1 partie en poids d'hydrogène (élément) avec 8 parties en poids d'oxygène (élément). Au contraire l'air atmosphérique n'est qu'un mélange. Cependant sa composition a été reconnue constante, à très-peu de chose près, si l'on a soin de séparer la vapeur d'eau et l'acide carbonique qu'il contient en faibles proportions ; mais cette constance ne se maintient pas dans des conditions q

ne sont pas de nature à provoquer une altération chimique. Ainsi, mettons une quantité limitée d'air en contact avec un grand excès d'eau bouillie et froide. Au bout d'un certain temps, nous pourrons constater que l'air restant est moins riche en oxygène que l'air primitif; il contiendra proportionnellement plus d'azote, tandis que l'air entré en dissolution, et que l'on peut expulser par la chaleur, est proportionnellement plus riche en oxygène (33 pour 100 au lieu de 20,8 pour 100). L'air est donc un mélange, sans quoi la dissolution ne modifierait pas sa composition.

### III. — Loi des multiples ou des proportions multiples.

Deux corps élémentaires ou non peuvent s'unir suivant plusieurs proportions pondérables distinctes.

Ainsi, 100 parties de litharge contiennent :

| | |
|---|---|
| Plomb. . . . . | 93,39 |
| Oxygène. . . . . | 6,61 |
| | 100,00 |

100 parties de minium formé en chauffant la litharge à 300°, au contact de l'oxygène, contiennent, d'après Berzélius :

| | |
|---|---|
| Plomb. . . . . | 90,03 |
| Oxygène. . . . . | 9,97 |
| | 100.00 |

100 parties d'oxyde brun de plomb, obtenu en traitant le minium par l'acide nitrique, contiennent :

| | |
|---|---|
| Plomb. . . . . | 86,66 |
| Oxygène. . . . . | 13,34 |
| | 100,00 |

100 parties en poids d'acide carbonique contiennent :

| | |
|---|---|
| Carbone. . . . . | 27.27 |
| Oxygène. . . . . | 72,73 |
| | 100,00 |

100 parties en poids d'oxyde de carbone contiennent :

| | |
|---|---|
| Carbone. . . . . | 42.85 |
| Oxygène. . . . . | 57,15 |
| | 100,00 |

100 parties en poids de gaz des marais contiennent :

| | |
|---|---|
| Carbone. . . . . | 75,00 |
| Hydrogène. . . . . | 25, |
| | 100,00 |

[illegible] :

| | |
|---|---|
| [illegible] | 85.71 |
| [illegible] | 14.29 |
| | 100.00 |

[illegible] :

| | |
|---|---|
| [illegible] | 92.31 |
| [illegible] | 7.69 |
| | 100.00 |

[illegible] de potasse contiennent :

| | |
|---|---|
| [illegible] | 48.85 |
| [illegible] | 51.15 |
| | 100.00 |

[illegible] :

| | |
|---|---|
| [illegible] | 70.36 |
| [illegible] | 36.71 |

[illegible] de potasse cristallisé contiennent :

| | |
|---|---|
| [illegible] | 70.85 |
| [illegible] | 18.55 |

[illegible] que nous pourrons multiplier à l'infi[illegible] composés peuvent s'unir suiv[illegible] L'examen des composés résulta[illegible] des qualités spéciales,

[illegible] composé le plus voisin se fait [illegible] par des transitions progr[illegible]

[illegible] que nous aurions été maîtres [illegible] remarquable par sa simplici[illegible] d'autant plus importante qu'elle est d'une grande généralité.

Pour dégager cette loi, nous n'avons qu'à résoudre une règle de t[illegible] simple. Au lieu de rapporter la composition des corps composés [illegible] 100 parties, cherchons par le calcul quels sont les poids de l'une [illegible] substances constituantes unis à un même poids de l'autre. Voici ce [illegible] nous trouvons :

100 parties de plomb sont combinées

| | | | |
|---|---|---|---|
| Dans la litharge. . . . . | à | 7,692 | d'oxygène. |
| Dans le minium. . . . . | à | 11,538 | — |
| Dans l'oxyde brun ou puce. . . . . | à | 15,384 | — |

100 parties de carbone sont unies

| | | | |
|---|---|---|---|
| Dans l'oxyde de carbone. . . . . | à | 133,33 | d'oxygène. |
| Dans l'acide carbonique. . . . . | à | 266,66 | — |

100 parties de carbone sont unies

| | | | |
|---|---|---|---|
| Dans le gaz des marais. . . . . | à | 33,33 | d'hydrogène. |
| Dans le gaz oléfiant. . . . . | à | 16,66 | — |
| Dans l'acétylène. . . . . | à | 8,33 | — |

100 parties de potasse anhydre sont combinées

| | | | |
|---|---|---|---|
| Dans l'oxalate neutre de potasse. . . . . | à | 95,540 | d'acide oxalique sec. |
| Dans le bioxalate ou sel d'oseille. . . . . | à | 191,080 | — |
| Dans le quadroxalate. . . . . | à | 382,16 | — |

L'inspection de ce tableau nous fait voir immédiatement que la même quantité de plomb est unie à des poids d'oxygène qui sont entre eux comme les nombres 1, 1,5, 2;

Que la même quantité de carbone est unie à des poids d'oxygène qui sont entre eux comme 1 : 2;

Que la même quantité de carbone est unie à des poids d'hydrogène qui sont entre eux comme les nombres 1, 2, 4;

Que la même quantité de potasse anhydre est unie à des poids d'acide oxalique qui sont entre eux dans les rapports simples 1 : 2 : 4.

On trouve de même que :

14 parties en poids d'azote s'unissent à

| | |
|---|---|
| 8 | parties d'oxygène |
| 16 | — |
| 24 | — |
| 32 | — |
| 40 | — |

35,5 parties en poids de chlore s'unissent à

| | |
|---|---|
| 8 | parties d'oxygène. |
| 24 | — |
| 32 | — |
| 40 | — |
| 56 | — |

28 parties de fer s'unissent à

| | |
|---|---|
| 16 | parties de soufre. |
| 32 | — |

Dans toutes ces séries, les divers nombres dérivent du premier, en le multipliant par 1,5, 2, 3, 4, 5, 7.

*Lorsque deux corps se combinent suivant plusieurs proportions, les poids de l'un des composants qui correspondent à un même poids de l'autre se déduisent du plus petit de ces poids, en le multipliant par un facteur rationnel simple, dont la valeur est le plus souvent* 1,5, 2, 3, 4, 5, 7.

On comprend sans peine combien cette loi est appelée à simplifier l'étude des composés variés résultant de l'union des mêmes éléments. Elle a de plus une importance philosophique de premier ordre, et doit servir de base à toute théorie tendant à pénétrer la cause réelle et le mécanisme des combinaisons chimiques.

Les composés organiques ou carburés semblent échapper par leur complication à la loi des multiples simples. Nous verrons plus tard que le mode de dérivation et de synthèse de ces corps permet de les y faire rentrer sans efforts. On les considère généralement, en effet, comme formés aux dépens de carbures d'hydrogène de composition peu complexe, par voie de substitutions régulières.

### IV. — Loi des combinaisons en volumes des gaz. — Loi de Gay-Lussac.

1° *Dans toute combinaison renfermant deux ou plusieurs corps gazeux ou gazéifiables, les volumes des gaz ou des vapeurs qui réagissent sont entre eux dans des rapports simples.*

2° *La combinaison de deux ou plusieurs corps gazeux ou gazéifiables peut être elle-même gazeuse ou volatile. Il existe dans ce cas un rapport simple entre le volume gazeux du composé et la somme des volumes des parties constituantes; ce volume est tantôt égal, tantôt inférieur à la somme des volumes des parties constituantes.*

3° *Si deux gaz ou deux corps gazéifiables s'unissent en plusieurs proportions, en raison de la loi des multiples, les volumes de l'un des corps susceptibles de s'unir à un volume déterminé et constant de l'autre sont des produits du plus petit d'entre eux par* 1,5, 2, 3, 4, 5.

Qu'il s'agisse de vapeurs ou de gaz, cette loi n'est rigoureuse qu'autant que les corps suivent la même loi de compressibilité et de dilatabilité par la chaleur; sa limite d'exactitude est donc celle de la loi de Mariotte et de la loi de dilatation des gaz (loi de Gay-Lussac).

Exemples :

| | | |
|---|---|---|
| Eau. . . . . | Hydrogène. . . . . | 2 vol. |
| | Oxygène. . . . . | 1 |
| | Somme. . . . . | 3 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |

| | | |
|---|---|---|
| Protoxyde d'azote. . . . . | Azote. . . . . | 2 vol. |
| | Oxygène. . . . . | 1 |
| | Somme. . . . . | 3 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |
| Bioxyde d'azote. . . . . | Azote. . . . . | 1 vol. |
| | Oxygène. . . . . | 1 |
| | Somme. . . . . | 2 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |
| Acide azoteux. . . . . | Azote. . . . . | 2 vol. |
| | Oxygène. . . . . | 3 |
| | Somme. . . . . | 5 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |
| Acide hypoazotique. . . . . | Azote. . . . . | 1 vol. |
| | Oxygène. . . . . | 2 |
| | Somme. . . . . | 3 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |
| Acide azotique anhydre. . . . | Azote. . . . . | 2 vol. |
| | Oxygène. . . . . | 5 |
| | Somme. . . . . | 7 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |
| Ammoniaque. . . . . | Azote. . . . . | 1 vol. |
| | Hydrogène. . . . . | 3 |
| | Somme. . . . . | 4 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |
| Acide hypochloreux. . . . . | Chlore. . . . . | 2 vol. |
| | Oxygène. . . . . | 1 |
| | Somme. . . . . | 3 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |
| Acide chloreux. . . . . | Chlore. . . . . | 2 vol. |
| | Oxygène. . . . . | 3 |
| | Somme. . . . . | 5 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 3 |
| Acide chlorhydrique. . . . . | Chlore. . . . . | 1 vol. |
| | Hydrogène. . . . . | 1 |
| | Somme. . . . . | 2 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |
| Acide iodhydrique. . . . . | Iode en vapeur. . . . . | 1 vol. |
| | Hydrogène. . . . . | 1 |
| | Somme. . . . . | 2 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |
| Acide bromhydrique. . . . . | Brome en vapeur. . . . . | 1 vol. |
| | Hydrogène. . . . . | 1 |
| | Somme. . . . . | 2 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |

| | | |
|---|---|---|
| Hydrogène phosphoré. . . . . | Phosphore en vapeur. . . . | 1 vol. |
| | Hydrogène. . . . . | 6 |
| | Somme. . . . . | 7 vo. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 4 |
| Hydrogène arsénié. . . . . | Arsenic en vapeur. . . . . | 1 vo. |
| | Hydrogène. . . . . | 6 |
| | Somme. . . . . | 7 vo. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 4 |
| Acide sulfureux. . . . . | Soufre en vapeur. . . . . | 1 vol. |
| | Oxygène. . . . . | 2 |
| | Somme. . . . . | 5 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |
| Acide sulfurique anhydre. . . | Acide sulfureux. . . . . | 2 vol. |
| | Oxygène. . . . . | 1 |
| | Somme. . . . . | 3 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |
| ou. . . . . | Soufre. . . . . | 1 vol. |
| | Oxygène. . . . . | 3 |
| | Somme. . . . . | 4 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |
| Acide sulfhydrique. . . . . | Soufre. . . . . | 1 vol. |
| | Hydrogène. . . . . | 2 |
| | Somme. . . . . | 3 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |
| Liqueur des Hollandais. . . . | Ethylène. . . . . | 1 vol. |
| | Chlore. . . . . | 1 |
| | Somme. . . . . | 2 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 1 |
| Chlorhydrate d'ammoniaque. . | Acide chlorhydrique. . . . | 1 vol. |
| | Ammoniaque. . . . . | 1 |
| | Somme. . . . . | 2 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | ? |

Dans la vapeur de sel ammoniac les deux gaz constituants sont séparés, et le volume vapeur occupe réellement et de fait 2 volumes.

| | | |
|---|---|---|
| Protochlorure de phosphore. . | Phosphore en vapeur. . . . | 1 vol. |
| | Chlore. . . . . | 6 |
| | Somme. . . . . | 7 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 4 |
| Perchlorure de phosphore. . . | Protochlorure en vapeur. . | 1 vol. |
| | Chlore. . . . . | 1 |
| | Somme. . . . . | 2 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | ? |

Dans la vapeur de perchlorure de phosphore, on a un mélange de chl et celle-ci occupe de fait 2 volumes

| | | |
|---|---|---|
| Oxychlorure de phosphore. . . | Protochlorure en vapeur. . | 2 vol. |
| | Oxygène. . . . . | 1 |
| | Somme. . . . . | 3 vol. |
| | Volume gazeux de la combinaison. . | 2 |

Ces exemples suffisent pour montrer la généralité de la loi de Gay-Lussac et indiquer les principaux rapports que l'on observe entre le volume du composé et la somme des volumes des parties constituantes.

Ces rapports sont :

1 : 1, 1 : 2, 2 : 3, 2 : 5, 3 : 5, 2 : 7, 4 : 7.

On remarquera aussi que, lorsque les deux gaz ne s'unissent pas à volumes égaux, le volume résultant est inférieur à la somme des volumes des éléments; il y a condensation. Les deux gaz s'unissant à volumes égaux, il arrive souvent qu'il n'y a pas condensation; le volume du gaz composé résultant reste égal à la somme des volumes. Dans d'autres cas (liqueur des Hollandais) la somme des volumes gazeux étant 2, le volume du composé est égal à 1.

Dans les composés organiques la simplicité des rapports des volumes gazeux combinés ne subsiste pas en réalité, mais nous pouvons faire à ce sujet les mêmes observations qu'à propos de la loi des multiples.

### V. — Équivalents, nombres proportionnels, proportions chimiques. Loi des équivalents.

Un corps composé, déterminé et défini, renferme toujours les mêmes constituants, unis dans les mêmes proportions. La litharge est constamment formée de 13 parties de plomb pour 1 partie d'oxygène. La pyrite de fer, cristallisée en dodécaèdres pentagonaux, contient partout 7 parties de fer pour 8 parties de soufre. Le sulfate de plomb, quelle que soit son origine, fournit à l'analyse 5 parties d'acide sulfurique pour 14 parties de litharge.

Il en résulte qu'en tenant compte des analyses quantitatives, on peut dresser une table donnant les proportions suivant lesquelles les divers corps simples s'unissent à un même poids de l'un d'entre eux, 100 parties d'oxygène par exemple. Dans cette table, chaque élément serait représenté autant de fois qu'il est susceptible de se combiner avec l'oxygène. Ainsi le plomb y entrerait trois fois (litharge, minium, oxyde puce). Mais, d'après la loi des multiples, les nombres se rapportant à un même élément sont les produits de l'un d'eux (le plus petit) par 1,5, 2, 3, 4, 5, 7. Il suffit donc d'en inscrire un seul, en notant les facteurs simples correspondant aux divers composés. Ce premier travail

étant effectué, comparons de même les divers éléments à un deuxième corps simple différent de l'oxygène. Cherchons, par exemple, les poids des éléments susceptibles de s'unir à un même poids de chlore. Ce poids, nous pouvons le choisir arbitrairement; au lieu de 100, adoptons le nombre inscrit pour le chlore au premier tableau, celui qui indique sa proportion de combinaison avec 100 d'oxygène, 443,75.

Le second tableau contiendra les quantités pondérables des éléments susceptibles de s'unir à 443,75 de chlore.

Ce que nous venons de faire pour l'oxygène et le chlore, nous pouvons le répéter pour chaque élément en particulier.

La comparaison des listes ainsi dressées montre que les nombres correspondant à un même élément sont ou égaux ou dans un rapport simple, tels que 1 : 1,5, 1 : 2, 1 : 3, etc.

Cette loi est générale : elle s'applique aux combinaisons binaires des éléments, ainsi qu'aux combinaisons binaires des composés, des acides avec les bases par exemple (loi de Wenzel et de Richter). C'est la loi des équivalents, qui peut s'énoncer ainsi :

*Les quantités pondérables suivant lesquelles les corps s'unissent à un même poids d'une même substance, représentent aussi les rapports suivant lesquels ces corps s'unissent entre eux ou sont des multiples simples de ces rapports.*

Elle régit également les combinaisons de plus de deux éléments. Dans toute combinaison formée par un nombre quelconque d'éléments, les poids respectifs sont entre eux comme les nombres proportionnels déterminés par rapport à 100 d'oxygène, ou comme des produits de ces nombres proportionnels par des facteurs entiers. Ainsi, si nous convenons de représenter le nombre proportionnel de chaque élément, par rapport à 100 d'oxygène, par le symbole de cet élément, une combinaison de chlore, d'oxygène, de potassium sera toujours définie par une expression de la forme

$$Cl^a O^b K^c,$$

$$Cl = 443,75, \quad O = 100, \quad K = 488,75,$$

*a*, *b*, et *c* étant des facteurs entiers.

De même toute combinaison de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote rentrera dans la formule générale

$$C^a H^b O^c Az^d,$$

$$C = 75,0, \quad H = 12,5, \quad O = 100, \quad Az = 175,0,$$

*a*, *b*, *c*, *d*, étant des facteurs entiers souvent très-élevés.

Exemples :

100 parties d'oxygène s'unissent à

| | |
|---|---|
| 488,856 | de potassiu |
| 395,600 | de cuivre. |
| 350,527 | de fer. |
| 1251,290 | de mercure. |
| 12,50 | d'hydrogène. |
| 443,75 | de chlore. |
| 200,00 | de soufre. |
| 175,00 | d'azote. |
| . . . . . | |

ou à un multiple de ces nombres.

443,75 parties de chlore s'unissent à

| | |
|---|---|
| 488,856 | de potassium. |
| 395,600 | de cuivre. |
| 1251,29 | de mercure. |
| 12,50 | d'hydrogène. |
| 200,00 | de soufre. |
| 175,00 | d'azote. |
| . . . . . | |

ou à un multiple de ces nombres.

200 parties de soufre s'unissent à

| | |
|---|---|
| 488,856 | de potassium. |
| 395,60 | de cuivre. |
| 1251,29 | de mercure. |
| 12,50 | d'hydrogène. |
| 175,00 | d'azote. |
| . . . . . | |

ou à un multiple de ces nombres.

De même,

| | | | |
|---|---|---|---|
| 500,75 | d'acide | sulfurique | anhydre |
| 400,75 | — | sulfureux | — |
| 450,24 | — | oxalique | — |
| 892,041 | — | phosphorique | — |
| 675,06 | — | azotique | — |
| . . . . . | | | |

s'unissent respectivement aux mêmes quantités des mêmes bases, savoir à

| | | |
|---|---|---|
| 588,856 | d'oxyde | de potassium |
| 495,60 | — | de cuivre. |
| 450,527 | — | de fer. |
| 1351,29 | — | de mercure. |
| 112,50 | d'eau. | |
| . . . . . | | |

ou à des multiples de ces nombres (lois de Wenzel, de Richter et de Wollaston).

Remarquons de plus que les poids des diverses bases qui s'unissent à un même poids d'un acide contiennent la même quantité d'oxygène ou des quantités qui sont entre elles dans des rapports simples (loi de Richter).

L'acide acétique, composé de trois éléments, carbone, hydrogène et oxygène, renferme

75 parties de carbone,
12,5 parties d'hydrogène,
100 parties d'oxygène.

L'alcool contient

2 fois 75 de carbone,
3 fois 12,5 d'hydrogène,
1 fois 100 d'oxygène.

Leurs formules sont $CHO$, $C^2H^3O$.

La loi des équivalents ou des proportions chimiques qui découle de ces exemples est une loi purement expérimentale, sans mélange d'aucune hypothèse. Pour la mettre en évidence, il a suffi de comparer d'une manière convenable les rapports pondérables des combinaisons.

Si deux éléments quelconques ne pouvaient s'unir entre eux qu'en une seule proportion, la loi des équivalents nous permettrait de dresser, sans aucune hésitation, un seul tableau, où chaque corps simple serait accompagné d'un nombre caractéristique, indiquant la proportion suivant laquelle il s'unit aux divers poids des autres corps simples, également inscrits dans ce tableau. Ces nombres caractéristiques ont reçu des noms divers, suivant les tendances et les opinions des écoles de chimie. Si l'on veut éviter toute hypothèse et toute spéculation théorique sur la nature intime des corps et de leurs combinaisons, on peut adopter les noms usités et connus d'*équivalents chimiques*, de *nombres proportionnels* ou de *proportions chimiques*. Le mot *équivalent* a prévalu dans l'usage; il rappelle une idée qui ne semble pas toujours juste et en relation simple avec la réalité des faits; il prête à l'équivoque, et par cela même embarrasse le débutant.

S'agit-il d'éléments possédant des caractères, des fonctions chimiques analogues, comme certains métaux, comme les corps de la famille naturelle du chlore (chlore, brome, iode, fluor), etc., on peut dire que les nombres caractéristiques des éléments de l'un de ces groupes, pris en particulier et isolément, sont des nombres équivalents. En effet, les poids

488,858 de potassium,
395,60 de cuivre,
350,527 de fer,
1251,290 de mercure,
12,50 d'hydrogène,

s'équivalent et peuvent se remplacer dans les combinaisons de ces métaux avec 100 d'oxygène.

De même, les poids

443,75 de chlore,
1012,5 de brome,
1607,5 d'iode,

s'équivalent et peuvent réellement se remplacer dans les combinaisons de ces corps avec 100 d'oxygène, ou 12,5 d'hydrogène, ou 488,856 de potassium.

Mais on comprend plus difficilement comment un certain poids de chlore peut être l'équivalent d'un certain poids de potassium. Ces deux éléments ayant des fonctions chimiques opposées, le remplacement de l'un par l'autre semble impossible à première vue. Il convient donc au début, pour éviter cette difficulté, d'écarter l'idée rappelée par le mot *équivalent;* il ne faut voir dans les équivalents que les proportions suivant lesquelles les éléments s'unissent entre eux. C'est du reste pour éviter l'équivoque que l'on a proposé les expressions de *proportions chimiques*, de *nombres proportionnels*.

Un élément donné pouvant s'unir en plusieurs proportions à 100 d'oxygène, le choix de l'équivalent n'est pas aussi simple que dans l'hypothèse précédente.

Ainsi 100 parties d'oxygène sont combinées avec

| | | |
|---|---|---|
| 1294,645 | de plomb | (Litharge) |
| $\frac{1294,645}{1,5}$ | ou 863,09 de plomb | (Minium), |
| $\frac{1294,645}{2}$ | ou 647,3225 de plomb | (Oxyde puce ou brun). |

Lequel de ces trois nombres convient-il d'inscrire au tableau des équivalents ?

Si nous choisissons le premier et si nous posons

$$O = 100 \text{ oxygène},$$
$$Pb = 1294,645 \text{ plomb}.$$

les trois oxydes de plomb pourront s'écrire en abrégé :

$$PbO, \quad Pb^2O^3 \quad PbO^2.$$

Si nous choisissons le dernier, en posant

$$Pb = 647,3225,$$

ils s'écriraient

$$Pb^2O, \quad Pb^4O^3, \quad PbO.$$

Tant qu'on ne rattache à ces nombres aucune idée théorique, aucune conception hypothétique sur la nature intime des combinaisons, le choix paraît assez indifférent; il ne s'agit que de rapports qui ne changent pas de valeur si l'on en multiplie ou divise les termes par une même quantité.

Mais si, comme le veut l'hypothèse des atomes de Dalton, les corps simples sont formés de quantités indivisibles pendant l'acte de la combinaison et de la décomposition, si les combinaisons résultent de l'union de deux ou plusieurs quantités de ce genre, ou atomes, liées par des forces attractives spéciales qui résident en eux, alors les proportions chimiques prennent un tout autre sens. Les équivalents ne sont plus de simples rapports, mais représentent les poids relatifs des atomes, c'est-à-dire des grandeurs pour lesquelles on ne peut plus à volonté prendre un nombre ou son produit par 1,5, 2, 3, etc.

Même en se plaçant en dehors de l'hypothèse des atomes ou de toute autre hypothèse, le choix du nombre proportionnel d'un élément n'est pas aussi indifférent que l'on pourrait le croire à première vue.

Il y aura toujours un très-grand avantage à faire ressortir autant que possible les analogies dans les phénomènes chimiques, analogies qui découlent de l'observation des faits, et à prendre par conséquent l'équivalent qui peut le mieux les traduire et les rappeler.

Voici un exemple qui fera clairement saisir notre pensée. Les sulfates de magnésie, de protoxyde de fer, d'oxyde de zinc, d'oxyde de cobalt, d'oxyde de nickel sont des corps qui offrent entre eux des ressemblances frappantes; très-souvent ils se séparent de leurs solutions avec la même forme cristalline. En s'unissant au sulfate d'ammoniaque ou de potasse, ils donnent tous des sels doubles, offrant la même forme cristalline et pouvant cristalliser ensemble en toutes proportions. Le magnésium et le zinc ne formant chacun qu'une combinaison avec l'oxygène, si l'on adopte pour elles les formules MgO et ZnO, en prenant $O = 100$, $Zn = 406,59$. $Mg = 158,14$, l'analogie des autres sulfates, du sulfate de fer par exemple, avec ceux de zinc et de magnésium sera traduite dans les formules, si nous adoptons pour l'équivalent du fer le nombre $Fe = 350,527$. Les oxydes seront dans ce cas représentés par MgO, ZnO, FeO; leurs sulfates par $SO^3MgO$, $SO^3ZnO$, $SO^3FeO$. Mais le fer ayant deux oxydes, le second devient $Fe^2O^3$, avec $Fe = 350,527$. L'aluminium ne forme qu'une combinaison avec l'oxygène. On serait donc tenté de prendre pour équivalent de ce corps simple la proportion suivant laquelle il s'unit à 100 d'oxygène; la formule de l'alumine serait alors AlO. Mais on constate d'autre part que l'alumine offre avec l'oxyde de fer $Fe^2O^3$ les plus grandes analogies, que les deux oxydes peuvent se remplacer en toutes proportions dans leurs combinaisons avec

mêmes corps, sans en altérer la forme cristalline. L'analogie entre de d'aluminium et le sesquioxyde de fer est donc du même ordre, et aussi marquée, que celle qui existe entre l'oxyde de zinc et le proxyde de fer. Les raisons qui nous ont amené à donner au fer un équi- nt permettant d'écrire $FeO$ pour le protoxyde nous conduisent à ter pour l'aluminium un équivalent d'après lequel son oxyde se- $Al^2O^3$ et non $AlO$.

e sulfate double d'alumine et de potasse est alors représenté par une mule comparable à celle du sulfate double de sesquioxyde de fer et potasse :

$$3SO^3 . Al^2O^3 + SO^3KO + 24HO,$$
$$3SO^3 . Fe^2O^3 + SO^3KO + 24HO.$$

Cette identité de formules fait comprendre et rappelle d'une ma- re frappante la ressemblance si parfaite de la plupart des propriétés deux corps.

# CHAPITRE VI

## DÉTERMINATION DES ÉQUIVALENTS

---

D'après ce que nous venons de dire, la détermination des équiva ou des nombres qui doivent être inscrits dans le tableau, en fac nom de chaque corps, comprend deux phases.

La première est purement expérimentale. Il s'agit de rechercher, voie d'analyse quantitative ou par voie de synthèse, c'est-à-dire ave balance, les poids des divers éléments qui s'unissent à un même p de l'un d'eux pris comme terme de comparaison. On ne rencontre aucune difficulté d'interprétation.

La seconde phase conduit à choisir, parmi les nombres multiples uns des autres que l'on pourrait adopter, celui qui répond le mieux analogies de propriétés ou aux idées théoriques admises.

On comprend facilement qu'ici la certitude ne sera plus ni aussi co plète ni aussi évidente. Vu leur importance, nous traiterons ces de questions avec certains développements.

### 1° Détermination expérimentale des équivalents chimiques.

Berzélius a choisi tout d'abord l'oxygène comme terme de comparaison, à cause de l'importance attribuée à cet élément par Lavoisier et ses continuateurs, et aussi à cause de la facilité relativement plus grande avec laquelle il s'unit aux autres corps simples. Cependant il n'est pas toujours commode d'établir directement l'équivalent d'un élément par rapport à l'oxygène. Des raisons pratiques, dont nous aurons dans la suite l'occasion d'apprécier la valeur, peuvent rendre impuissantes, dans certains cas, toutes les tentatives dirigées dans cette voie. On tourne alors l'obstacle, en cherchant l'équivalent par rapport à un autre élément que l'oxygène et dont on connaît la proportion chimique.

C'est ainsi, pour ne citer qu'un exemple, que l'on a procédé à l

mination des équivalents du chlore, de l'argent, du potassium. Le t de départ est le chlorate de potasse.

La calcination d'un poids connu de ce sel le transforme en oxy- et chlorure de potassium et donne le rapport de combinaison entre lorure de potassium et l'oxygène.

En transformant un poids connu de chlorure de potassium en chlo- d'argent, par précipitation de sa solution par un excès de nitrate ent :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Chlorure de potassium | ou | Chlore + Potassium | + | Azotate d'argent | = | Acide azotique + Oxyde d'argent |
| Chlorure d'argent | ou | Chlore + Argent | + | Azotate de potasse | = | Acide azotique + Potasse. |

pesant le chlorure d'argent formé, on obtient la proportion chi- e du chlorure d'argent par rapport au chlorure de potassium.

En cherchant combien un poids connu d'argent, préalablement dis- dans l'acide azotique, exige de chlorure de potassium pour être ement précipité, on obtient la proportion chimique de l'argent par rt au chlorure de potassium.

vec ces données expérimentales, on est maître de calculer les équi- ts du chlore, de l'argent et du potassium, pourvu que l'on fasse taines conventions préalables reposant sur les considérations que nous ons développer dans la seconde partie de la question.

Ainsi, en admettant que le chlorure de potassium et le chlorure d'ar- nt renferment chacun 1 équivalent de chlore pour 1 équivalent de tal, que le chlorate de potasse est formé de 1 équivalent de chlorure potassium uni à 6 équivalents d'oxygène, le calcul est dirigé comme suit : On a trouvé pour 100 parties de chlorate de potasse 39,154 par- es d'oxygène et 60,846 de chlorure de potassium (moyennes des nom- res de Berzélius, Marignac, Stas). L'équivalent du chlorure de potassium t donné par la proportion

$$60{,}846 : 39{,}154 :: x : 6 \times 100,$$
$$x = 932{,}4.$$

17gr,034 de chlorure de potassium précipité en solution aqueuse par n excès de nitrate d'argent ayant donné 32gr,761 de chlorure d'argent, n pose la proportion

$$17{,}034 : 32{,}761 :: 932{,}4 : y.$$

L'équivalent $y$ du chlorure d'argent est 1792,9125.

22gr,032 d'argent dissous *dans l'acide azotique* exigent, pour être com-

plétement précipités sous forme de chlorure d'argent. 15gr.216 de chlorure de potassium.

La proportion

$$15.216 : 22,052 :: \underset{\text{Équivalent du chlorure de potassium.}}{932,4} : \underset{\text{Équivalent de l'argent.}}{z}$$

donne

$$z = 1549.6575.$$

Enfin l'équivalent $u$ du chlore est donné par l'équation

$$y - z \text{ ou } 1792.9125 - 1549.6575 = 443,275$$

et celui du potassium par l'équation

$$x - u = 932.4 - 443.275 = 489,125.$$

En changeant les conventions précédentes, en considérant le chlorure d'argent, par exemple, comme formé de 1 équivalent d'argent uni à 2 équivalents de chlore, ou le chlorate de potasse comme formé de 1 équivalent de chlorure de potassium uni à 4 ou 8 équivalents d'oxygène, on ne modifierait pas les rapports de combinaison, qui sont des faits d'expérience, mais les nombres équivalents deviendraient des multiples ou des sous-multiples des précédents.

Les méthodes expérimentales, appliquées à chaque cas particulier, trouveront mieux leur place dans l'étude spéciale que nous ferons des éléments, et nous devons nous contenter ici de quelques principes généraux. On comprend, en effet, qu'une détermination de ce genre revenant tantôt à une synthèse, tantôt à une analyse, les procédés opératoires soient aussi variés que les corps mis en jeu et qu'il n'y ait pas de méthode générale possible.

Les nombres fondamentaux, normaux comme les appelait Berzélius, doivent être aussi exacts, aussi approchés de la vérité que le permettent les moyens d'action dont nous disposons. Pour arriver à ce résultat, il y a dans tous les cas des conditions indispensables à remplir.

1° Les corps avec lesquels on opère doivent être d'une pureté absolue.

2° Il convient d'agir sur des quantités de matière notables, afin de répartir sur une grande masse l'erreur fatale due à l'imperfection des procédés de mesure.

3° Les pesées doivent être faites avec les balances les plus sensibles et les plus exactes que puissent construire nos artistes les plus habiles. On ne négligera aucune des précautions suggérées par l'expérience ou le raisonnement pour atténuer et écarter les causes d'erreur.

4° Il est bon de varier les quantités de matière employées et les mé-

thodes elles-mêmes. On arrive ainsi à mettre en lumière des sources de perturbations, constantes et régulières, qui passeraient autrement inaperçues.

5° Enfin on doit choisir de préférence les opérations et les méthodes les plus simples, les plus directes. Ce sont celles qui offrent le moins de prise à l'incertitude et à l'erreur.

Parmi les chimistes qui se sont le plus occupés de déterminations d'équivalents, nous citerons : Berzélius, qui à lui seul a publié une table dont se sont servies des générations entières de savants ; Erdmann et Marchand ; Marignac ; Dumas et Stas. Ce dernier et éminent observateur a porté l'exactitude et la précision à des limites qui pourront difficilement être dépassées.

Les premières tables d'équivalents ont été dressées par rapport à 100 d'oxygène. (Voir les tables de Berzélius dans son *Traité de Chimie*.) Le docteur Prout ayant observé que beaucoup de ces équivalents sont divisibles exactement par 12,50, équivalent de l'hydrogène, a cru pouvoir traduire cette observation en loi générale. Dans l'opinion du savant chimiste, les équivalents non divisibles par 12,50 étaient mal déterminés. Des recherches ultérieures, et notamment celles de MM. Dumas et Stas, ont prouvé que la loi de Prout n'est pas rigoureuse et qu'en réalité il n'y a pas de diviseur commun aux nombres équivalents : ces nombres sont indépendants les uns des autres. La seule conséquence qui soit restée de la loi énoncée par le docteur Prout est la simplification de la table des équivalents. En les divisant tous par 12,50, soit exactement, soit jusqu'à une approximation suffisante, on a donné à ces équivalents une forme plus simple, plus accessible à la mémoire. Il suffit, dans la plupart des cas de la pratique, de faire usage de la partie entière du quotient, ou de cette partie entière suivie d'une seule décimale. Ainsi pour le chlore on emploie généralement dans les calculs le nombre 35,5 ; le nombre réel, d'après Stas, est 35,46. Mais cette différence ne devient sensible que si l'on opère avec la précision de Stas ; car elle est beaucoup au-dessous des limites d'erreur commises dans les expériences ordinaires, même bien faites.

Les équivalents se trouvent ainsi rapportés à 8 d'oxygène au lieu de 100, ou à 1 d'hydrogène. Ce sont les nombres ainsi modifiés que nous adopterons dans le cours de cet ouvrage.

### 2° Examen général des considérations sur lesquelles on se fonde pour choisir tel nombre équivalent plutôt qu'un multiple ou un sous-multiple.

Ces considérations sont variées et de divers ordres. D'une manière générale, nous dirons, comme plus haut, que les équivalents doivent

être choisis de façon à rappeler, dans les formules abrégées dont on fait usage, le plus d'analogies possible entre des corps semblables et doués de propriétés voisines.

Nous plaçons en première ligne les analogies fondées sur l'examen de la forme des cristaux.

### Isomorphisme.

Haüy a su ramener la multitude des formes polyédriques offertes par les cristaux naturels ou artificiels à un petit nombre de types ou systèmes, obéissant chacun à une loi de symétrie déterminée.

Lorsqu'on examine de plus près certains cristaux dont la forme est identique, on reconnaît très-souvent qu'ils appartiennent à des corps distincts par la nature des éléments constituants et par la composition quantitative. En voyant ainsi la même forme revêtue par des assemblages si divers, on est tenté *a priori* de rejeter toute relation entre la composition chimique et la forme cristalline. Cependant Mitscherlich a su démêler dès 1819 une des lois les plus importantes de la chimie physique, loi qui est d'un grand secours pour la solution des questions qui nous occupent en ce moment[1].

On observe dans un grand nombre de cas, nous venons de le dire, que deux ou plusieurs corps différents cristallisent avec la même forme; cette ressemblance peut n'être que fortuite. Mais si ces corps jouissent en outre de propriétés chimiques analogues et possèdent les mêmes fonctions; s'ils peuvent se remplacer mutuellement dans leurs combinaisons avec d'autres corps et si, par suite de cette substitution, la forme cristalline des composés résultants n'est pas modifiée; si enfin cette persistance de la forme, lorsqu'on met le corps *a* à la place du corps *b* ou réciproquement, se reproduit, non pas une fois, mais dans le plus grand nombre des cas observés, on doit bien reconnaître que l'on se trouve en présence d'un effet constant et chercher à démêler la cause de ce phénomène, auquel on a donné le nom d'*isomorphisme*.

L'analogie de propriétés chimiques, l'identité de forme des corps comparés et l'identité de forme qu'ils impriment à leurs combinaisons avec un même troisième, indiquent des liens de parenté très-voisins. On a pensé que la cause de cette ressemblance, ne pouvant être cherchée dans l'identité des éléments, devait être attribuée à la similitude de constitution chimique. Quelle que soit l'idée que l'on se fasse de la nature intime des combinaisons, on doit admettre qu'avec des éléments distincts on peut construire des combinaisons semblables, de même qu'avec des

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XIV et XIX : Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques.

matériaux de nature variée on peut élever deux édifices de même grandeur et de même forme.

La forme cristalline ne dépend donc pas uniquement de la nature des éléments constitutifs d'une combinaison, mais aussi de la manière dont ces éléments sont unis. Deux corps composés d'éléments différents peuvent être isomorphes, si la constitution ou le mode de combinaison de ces éléments est le même, tandis que deux composés contenant les mêmes éléments associés différemment ne possèdent pas la même forme cristalline. Ainsi les deux oxydes de fer, le protoxyde et le peroxyde, n'ont pas la même forme cristalline, ne peuvent se substituer l'un à l'autre sans altérer profondément les propriétés de tout genre du composé résultant, et notamment l'apparence des cristaux; tandis que l'oxyde d'aluminium, l'oxyde vert de chrome, le peroxyde de fer sont tellement isomorphes, qu'ils se remplacent en toutes proportions dans leurs combinaisons. Les sulfates doubles de potasse et d'oxyde d'aluminium, de peroxyde de fer, d'oxyde de chrome, par exemple, cristallisent ensemble comme s'ils n'étaient qu'un seul corps. En mettant un cristal d'alun ordinaire (sulfate double d'alumine et de potasse) dans une solution saturée d'alun de chrome (sulfate double de potasse et d'oxyde de chrome), on voit le cristal incolore se recouvrir de couches successives violettes d'alun de chrome, à mesure que la solution se concentre par l'évaporation.

La manière la plus simple de rappeler et de faire ressortir ces analogies, que nous ne pouvons attribuer qu'à une constitution analogue, est de donner aux composés qui la présentent des formules semblables, de même type, comme le seraient les deux expressions générales ci-jointes :

$$A^m\ B^n\ C^p \ldots$$
$$A^m_1\ B^n_1\ C^p_1 \ldots$$

A, B, C, $A_1$, $B_1$, $C_1$ sont les symboles d'éléments distincts ; $m$, $n$, $p$ sont des facteurs numériques entiers.

Si à cette première et forte preuve en faveur d'une constitution semblable et d'une formule analogue, du même type, viennent s'en joindre de nouvelles ressortant de considérations d'un autre ordre, la probabilité devient certitude.

Les exemples suivants feront mieux saisir encore dans quels cas on est fondé à conclure à l'isomorphisme entraînant l'idée de l'identité de construction, et à attribuer à deux corps distincts par leurs éléments des formules parallèles.

1° L'arsenic et le phosphore donnent chacun deux composés oxygénés : acides arsénieux et arsénique, acides phosphoreux et phosphorique.

De part et d'autre les rapports des quantités d'oxygène unies à un même poids d'arsenic, ou à un même poids de phosphore, sont égaux à 3 : 5. On ne peut donc donner à ces composés que les formules

$$PhO^3,\ PhO^5,\qquad AsO^3,\ AsO^5,$$

ou des formules qui sont des multiples de celles-ci par un nombre entier :

$$m(PhO^3),\ m(PhO^5),\qquad n(AsO^3),\ n(AsO^5).$$

Si, par suite d'une considération déterminée, nous adoptons pour les acides du phosphore la valeur $m=1$, leurs formules seront $PhO^3$, $PhO^5$, et l'équivalent du phosphore pour $O=8$ sera égal à 31.

En prenant également pour l'arsenic les formules ($n=1$), $AsO^3$, $AsO^5$, l'équivalent de l'arsenic est égal à 75; mais si au contraire nous adoptions la valeur $n=2$ ou $n=3$, on écrirait l'acide arsénieux $AsO^6$ ou $AsO^9$ et l'acide arsénique $AsO^{10}$, $AsO^{15}$; l'équivalent de l'arsenic serait 150 ou 225.

La question revient donc à celle-ci : Y a-t-il des raisons qui tendent à faire attribuer la même valeur aux facteurs $m$ et $n$, ou convient-il d'adopter pour les acides de l'arsenic des formules distinctes de celles des acides du phosphore? Les considérations cristallographiques vont nous répondre clairement.

L'arséniate et le phosphate acides de potasse cristallisent en prismes à base carrée terminés par les faces de l'octaèdre; le rapport des axes est 1 : 1,506. La forme est donc identique. Ce sont tous deux des sels produits par l'union d'une même base, la potasse, avec l'acide phosphorique (composé de phosphore et d'oxygène) d'une part et avec l'acide arsénique (composé d'arsenic et d'oxygène) d'autre part. Tous deux renferment de l'eau de cristallisation.

L'arséniate et le phosphate acides d'ammoniaque cristallisent également en prismes à base carrée terminés par les faces de l'octaèdre; le rapport des axes est 1 : 1,404. Le premier est une combinaison d'acide arsénique avec l'ammoniaque; le second une combinaison d'acide phosphorique et d'ammoniaque. Les deux sels renferment de l'eau de cristallisation.

L'arséniate et le phosphate neutres d'ammoniaque ont également une même forme cristalline, prisme oblique à base rhombe avec un angle de 85° 5′.

L'arséniate et le phosphate neutres de soude cristallisent tous deux en prismes obliques à base rhombe avec un angle de 67° 50′. Ils contiennent de l'eau de cristallisation.

L'arséniate et le phosphate doubles de potasse et de soude cristal-

lisent en prismes obliques à base rhombe avec un angle de 78° 40′ et renferment de l'eau de cristallisation.

L'arséniate et le phosphate doubles de soude et d'ammoniaque cristallisent avec de l'eau de cristallisation en prismes obliques à base rhombe avec un angle de 38° 44′.

Ainsi dans toute cette série, en changeant la nature de la base ou du métal, on modifie la forme cristalline; mais en comparant pour une même base le phosphate à l'arséniate on trouve qu'il y a égalité de forme. Or il suffit de donner aux acides arsénique et phosphorique des formules semblables, en prenant $m = n = 1$ par exemple, pour pouvoir traduire ces analogies de forme cristalline, poursuivies et observées dans une longue suite de composés, en formules parallèles et semblables.

En prenant Ph = 31, As = 75, O = 8, K = 39,1, Na = 23, H = 1, Az = 14, les formules sont :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $AsO^5\ KO + 2HO$, | | $PhO^5\ KO + 2HO$, | |
| $AsO^5\ AzH^3 + 3HO$, | | $PhO^5\ AzH^3 + 3HO$, | |
| $AsO^5 2(AzH^3) + 3HO$, | | $PhO^5 2(AzH^3) + 3HO$, | |
| $AsO^5 2(NaO) + 25HO$, | | $PhO^5 2(NaO) + 25HO$, | |
| $AsO^5\ NaO\,KO + 17HO$, | | $PhO^5\ NaO\,KO + 17HO$, | |
| $AsO^5\ NaAzH^3 + 10HO$, | | $PhO^5\ NaO\,AzH^3 + 10HO$. | |

L'analogie de constitution entre les phosphates et les arséniates, analogie qui découle de l'identité de formes cristallines, révélée par une série de faits concordants, se trouve ainsi rappelée sans efforts par les symboles abrégés de ces composés. Il existe donc une raison d'expérience, dont la valeur ne peut être mise en doute, qui plaide en faveur du rapport 31 : 75 entre les équivalents du phosphore et de l'arsenic. En adoptant un autre rapport, 31 : 150 par exemple, toutes les comparaisons possibles entre les formules des phosphates et des arséniates disparaîtraient aussitôt et les analogies se trouveraient masquées; on aurait, en effet :

$$AsO^{10}\,2KO + 4HO, \qquad PhO^5KO + 2HO.$$
$$AsO^{10}\,4NaO + 50HO, \qquad PhO^5\,2NaO + 25HO.$$

2° Les sulfates d'oxydes de magnésium, de zinc, de nickel cristallisent, en combinaison avec une quantité convenable d'eau, avec la même forme cristalline appartenant au système du prisme rhomboïdal droit. Les sels doubles qu'ils donnent avec les sulfates alcalins de potasse, d'ammoniaque, de soude, sont également identiques quant à la forme dérivant du système monoclinique; enfin ces sels doubles eux-mêmes peuvent s'unir chacun deux à deux et reproduisent encore une forme identique, quel que soit le métal (magnésium, zinc, nickel) qui y entre. Cette forme dérive également du système monoclinique.

Les sulfates de protoxyde de fer, d'oxyde de manganèse et de cobalt

sont isomorphes entre eux, mais la forme des cristaux est différente de celle des trois premiers sulfates; elle appartient au système monoclinique. Le sulfate de cuivre cristallise ordinairement en prismes du système triclinique. Cependant ces quatre sels donnent avec les sulfates alcalins des combinaisons doubles isomorphes avec les combinaisons doubles des sulfates de zinc, de magnésium et de nickel.

Du reste, en variant les conditions de température dans lesquelles le dépôt cristallisé se produit, ou en déterminant la cristallisation simultanée de deux ou plusieurs de ces sulfates simples, on arrive à la même forme. C'est alors la quantité d'eau de cristallisation qui varie. Ainsi le sulfate de cuivre, lorsqu'il se dépose en mélange avec du sulfate de fer, prend la forme de celui-ci et renferme plus d'eau que dans les prismes tricliniques.

Le sulfate de manganèse au-dessous de 6° affecte la forme du sulfate de fer; entre 7° et 20° il prend celle du sulfate de cuivre avec moins d'eau de cristallisation.

Ces faits, et d'autres que nous négligeons pour le moment, prouvent que les sulfates de magnésium, de zinc, de nickel, de cobalt, de manganèse, de fer et de cuivre sont réellement isomorphes, et que si cet isomorphisme est parfois masqué, cela tient à l'influence des conditions spéciales dans lesquelles la cristallisation a lieu.

Pour traduire par des formules semblables cet isomorphisme poursuivi jusque dans la troisième génération, si je puis m'exprimer ainsi, il est nécessaire d'attribuer aux oxydes des formules construites sur le même type. Si nous prenons pour l'oxyde de magnésium $MgO$ ou $Mg^2O$ ou $MgO^2$, on écrira les oxydes de zinc, de fer, etc. :

$$ZnO \text{ ou } Zn^2O \text{ ou } ZnO^2, \qquad FeO \text{ ou } Fe^2O \text{ ou } FeO^2.$$

Il suffit donc d'adopter pour l'un de ces oxydes un type de formule, d'après des considérations étrangères à l'isomorphisme, pour être fixé sur l'équivalent des autres métaux.

La formule générale étant pour les oxydes de la série magnésienne

$$MO, \quad O = 8,$$

on en déduit

$$Mg = 12, \quad Zn = 32{,}5, \quad Mn = 27{,}6, \quad Co = 29{,}5, \quad Ni = 29{,}5,$$
$$Fe = 28, \quad Cu = 31{,}75.$$

On a pour les sulfates simples :

$$\left.\begin{array}{l} SO^3MgO + 7HO \\ SO^3ZnO + 7HO \\ SO^3NiO + 7HO \end{array}\right\} \text{système du prisme rhomboïdal droit.}$$

$$\left.\begin{array}{l} SO^3FeO + 7HO \\ SO^3CoO + 7HO \\ SO^3MnO + 7HO \\ SO^3CaO + 7HO \end{array}\right\} \text{système du prisme rhomboïdal oblique ; système monoclinique.}$$

Le sulfate de magnésie peut cristalliser avec le sulfate de fer, en prenant 7 équivalents d'eau, sous forme de prismes obliques ; il en résulte que le sulfate de magnésie à 7 équivalents d'eau est dimorphe, et que les deux séries ne se distinguent que grâce à un cas de dimorphisme, l'une des deux formes possibles apparaissant plus facilement pour tel métal que pour tel autre.

Ce dimorphisme disparaît dans les combinaisons ultérieures (sels doubles et quadruples) :

$$\left.\begin{array}{l} SO^3CuO + 5HO \\ SO^3FeO + 5HO \\ SO^3MnO + 5HO \\ SO^3ZnO + 5HO \end{array}\right\} \text{système triclinique.}$$

$$\left.\begin{array}{l} SO^3MgO + 6HO \\ SO^3NiO + 6HO \\ SO^3ZnO + 6HO \end{array}\right\} \text{système monoclinique.}$$

$SO^3NiO + 6HO$ système du prisme droit à base carrée[1].

Les sels doubles et quadruples sont représentés par les formules générales :

$$\left.\begin{array}{l} SO^3RO + SO^3MO + 6HO \\ SO^3RO + SO^3R'O + SO^3MO + SO^3M'O + 12HO \end{array}\right\} \text{système monoclinique.}$$

R et R' = Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu,
M et M' = K, Na, $AzH^4$ (ammonium).

Exemple :

$$SO^3FeO + SO^3KO + 6HO,$$
$$SO^3FeO + SO^3MnO + 2SO^3KO + 12HO.$$

3° Les azotates de plomb, de baryte, de strontiane sont isomorphes, et cristallisent en octaèdres réguliers. L'arragonite (carbonate de chaux, variété dimorphe), le carbonate de plomb et le carbonate de strontiane cristallisent en octaèdres rectangulaires avec

$$P : P = 109° 30',$$
$$M : M = 62° 56'.$$

1. Le sulfate de nickel à 6 équivalents d'eau est aussi dimorphe.

Le spath d'Islande (carbonate de chaux, variété dimorphe), les carbonates de magnésie, de fer, de manganèse, cristallisent en rhomboèdre ayant à peu de chose près les mêmes angles.

Si rien ne s'y oppose d'un autre côté, il y aura donc tout avantage pour faire ressortir ces ressemblances, à attribuer aux oxydes de calcium, de baryum, de strontium, de plomb, de manganèse et de fer, des formules semblables.

Ces exemples suffisent pour faire comprendre le parti que l'on peut tirer des considérations fondées sur la forme cristalline. Tous les savants qui ont concouru à l'établissement des équivalents chimiques ont toujours tenu grand compte de ce genre d'analogies; dans plus d'une circonstance, Berzélius a cru devoir baser sur leur importance prépondérante le choix de l'équivalent dans certains cas douteux.

### Équivalence de substitution.

La substitution représente certainement l'un des phénomènes chimiques les plus fréquents et les plus importants. Nous pouvons la définir de la manière que voici : Dans un composé, quelque complexe qu'il soit, l'un des éléments est enlevé et remplacé par un autre élément qui se substitue à lui et prend sa place.

Étant donné, par exemple, un certain poids de nitrate d'argent, dissolvons-le dans l'eau et mettons la solution en contact avec du mercure. Ce métal déplacera la totalité de l'argent, qui viendra s'allier avec lui et former des cristaux en longues aiguilles (arbre de Diane); en même temps, il se dissoudra du mercure, qui formera du nitrate de mercure.

En présence de cette nouvelle solution de nitrate de mercure, mettons du cuivre. Le mercure se sépare avec ses caractères, et la coloration bleue que prend le liquide indique la formation du sulfate de cuivre. Ce dernier métal pourra à son tour être isolé par un autre (le fer ou le zinc, par exemple) et remplacé par lui. Ce sont là des phénomènes de substitution directe d'un corps simple à un autre doué de propriétés chimiques semblables et remplissant les mêmes fonctions.

De même, si dans une solution incolore d'iodure de potassium nous versons du brome, l'iode se précipite, et la liqueur retient du bromure de potassium. Celle-ci, traitée par le chlore, fournit du brome remis en liberté et du chlorure de potassium. L'iode, le brome, le chlore sont des éléments très-voisins par leurs caractères chimiques; le remplacement de l'un par l'autre se prévoit, dès que l'on admet que la tendance à la combinaison de deux éléments avec un troisième n'est pas égale.

L'oxygène remplace le soufre dans certains composés. Une solution

d'hydrogène sulfuré, abandonnée au contact de l'air, donne lieu à un dépôt de soufre, qui est remplacé par de l'oxygène dans la combinaison hydrogénée, avec production d'eau.

Pour opérer la substitution d'un élément à un autre dans un composé, il n'est nullement nécessaire que les deux éléments possèdent des propriétés chimiques analogues et remplissent les mêmes fonctions; leurs tendances chimiques peuvent être directement opposées, sans que pour cela le remplacement soit entravé; mais il ne se réalisera plus de la même manière que tout à l'heure, lorsqu'on faisait intervenir des éléments chimiquement analogues.

Dans les exemples précédents, il suffisait de mettre le composé en contact avec l'élément déplaçant, pour opérer la réaction, qui se formule par l'équation

$$C + AB = A + CB,$$

les éléments C et A étant chimiquement analogues.

S'ils ne le sont pas, C mis en présence de AB ne déplacera plus A sous forme libre pour prendre sa place; il est nécessaire que C ait une tendance à s'unir à A; c'est à l'état de combinaison CA que A se dégagera de sa combinaison avec B; enfin, comme conséquence, C prendra la place de A et donnera CB. Cette réaction se formule par l'équation

$$C + C + AB = CA + CB.$$

L'action du chlore, du brome, de l'iode sur un grand nombre de composés de carbone et d'hydrogène, ou de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, nous fournit une foule d'exemples de réactions semblables. Soit un composé de cet ordre; mettons-le en présence du chlore. La tendance que possède ce dernier élément à s'unir à l'hydrogène est très-marquée; il en résulte que la totalité ou une partie seulement de l'hydrogène du composé carburé est enlevée sous forme d'acide chlorhydrique; mais en même temps le chlore prend la place de l'hydrogène: ce fut là un fait très-remarquable et inattendu, au moment où Gay-Lussac et M. Dumas le découvrirent.

Il n'est pas indispensable que le corps substitué soit en même temps chargé d'enlever l'élément remplacé. Les deux fonctions sont distinctes, successives; elles peuvent être remplies par deux corps différents. Ainsi la tendance à la combinaison entre l'iode et l'hydrogène est trop peu marquée pour que le premier élément enlève l'hydrogène d'un carbure: il n'y a pas substitution de l'iode à l'hydrogène par simple contact; mais si, au lieu d'iode, nous employons de l'acide iodique et de l'iode, l'oxygène de l'acide iodique se chargera du premier rôle (élimination de

l'hydrogène sous forme d'eau) et l'iode viendra aussitôt prendre la place restée libre. En un mot, dans ces sortes de réactions, il faut un preneur et un prêteur; quelquefois, mais pas toujours, la même main enlève et donne.

Les phénomènes auxquels nous avons donné le nom de doubles décompositions peuvent être envisagés comme représentant deux substitutions simultanées. Si, en mettant en présence

$$AB + CD,$$

on obtient

$$AC + BD,$$

il est permis de dire que C a pris la place de B et que B a pris la place de A.

Exemple. — Certains chlorures, tels que les chlorures de phosphore, d'arsenic, de bore, de silicium, d'étain, de titane, mis en présence de l'eau, se décomposent en acide chlorhydrique et en oxydes de phosphore, d'arsenic, de bore, etc. :

$$MCl + HO = MO + HCl.$$

Le chlore prend la place de l'oxygène, et réciproquement.

Le phénomène de substitution est donc très-général et s'applique à des corps chimiquement dissemblables. Il est toujours possible de remplacer dans un composé donné certains éléments par d'autres, en suivant quelques détours, si la voie directe ne réussit pas.

Que cette substitution soit directe, ou non, elle obéit à des lois numériques analogues à celles qui président aux combinaisons. Entre le corps remplacé et le corps remplaçant, nous observons les mêmes relations de quantité qu'entre deux corps qui se combinent. Les poids qui *s'équivalent* ainsi par substitution sont ceux que nous avons appris à déterminer plus haut, ou des multiples de ces nombres. Il semble donc que le guide le plus sûr, pour fixer le nombre définitif à adopter pour un élément donné, consisterait à chercher la quantité qui se substitue à un même poids d'oxygène, d'hydrogène ou de tout autre élément; et puisque nous avons adopté l'unité pour l'équivalent de l'hydrogène conservons cette base et essayons de prendre pour chaque corps simple la proportion qui peut remplacer 1 d'hydrogène.

Nous rencontrons tout d'abord une première difficulté. Dans certains cas, la même quantité d'hydrogène 1 peut être remplacée par deux ou plusieurs poids distincts du même corps simple. On connaît deux oxydes de mercure, contenant l'un 200 de mercure pour 8 d'oxygène, l'autre 100 pour 8 d'oxygène. Ces deux oxydes mis en présence

de l'acide chlorhydrique échangent l'un 200 de mercure contre 1 d'hydrogène, l'autre 100 de mercure contre 1 d'hydrogène.

En posant $Cl = 35,5$, $O = 8$, $H = 1$, $Hg = 100$ et $Hg_2 = 200$, on a :

$$ClH + HgO = ClHg + HO,$$
$$ClH + Hg_2O = ClHg_2 + HO.$$

Est-ce 100 ou 200 que nous devons prendre? La réponse reste indéterminée. Nous dirions la même chose du cuivre, qui nous donne les deux réactions :

$$ClH + CuO = ClCu + HO,$$
$$ClH + Cu_2O = ClCu_2 + HO.$$

$Cu = 31,75$, $Cu_2 = 63,5$.

Il est évident, d'après cela, qu'un élément peut avoir plus d'un équivalent de substitution, ces équivalents étant des multiples simples du plus petit. Cette manière de voir n'offre rien d'illogique; elle est l'expression pure et simple d'un fait d'expérience. Gay-Lussac l'avait, du reste, proposée depuis longtemps.

Voici un autre point de vue très-important sous lequel nous devons envisager la question. Quand l'hydrogène d'un composé on substitue du chlore, du brome, de l'iode, les quantités de ces trois éléments qui prennent la place du poids 1 d'hydrogène sont uniques et toujours égales à 35,5 pour le chlore, 80 pour le brome, 127 pour l'iode. Les équivalents de substitution du chlore, du brome et de l'iode sont donc fixés sans hésitation.

Toutes les fois que dans une combinaison renfermant du chlore, du brome ou de l'iode, nous remplaçons l'un de ces corps par un autre élément, l'oxygène par exemple, le poids qui se substitue à 35,5, 80 ou 127 de chlore, de brome ou d'iode, aura aussi, mais *indirectement*, pris la place de 1 d'hydrogène.

Exemple. — On part du gaz des marais, sur lequel on fait agir jusqu'à épuisement le chlore. Celui-ci enlève au carbure d'hydrogène tout son hydrogène, sous forme d'acide chlorhydrique, et le remplace dans le rapport de 35,5 à 1. Le chlorure de carbone qui en résulte, étant chauffé avec de l'eau, échange à son tour son chlore contre de l'oxygène; on obtient de l'acide carbonique (combinaison de carbone et d'oxygène) et de l'acide chlorhydrique. Dans cette réaction 8 parties d'oxygène ont pris la place de 35,5 parties de chlore et, indirectement, de 1 d'hydrogène dans le gaz des marais initial.

Cet exemple et beaucoup d'autres analogues montrent que le nombre 8 est l'équivalent de substitution de l'oxygène. Si nous l'adoptons, la for-

mule de l'eau devient HO. L'eau est, en effet, formée de 1 partie d'hydrogène unie à 8 parties d'oxygène, de même que la formule de l'acide chlorhydrique est HCl. Ces deux expressions seraient ainsi de la même forme, HO, HCl.

| O équivalent de | Cl équivalent de | H. |
|---|---|---|
| 8 | 35,5 | 1 |

Jusqu'à présent, rien ne paraît plus légitime et mieux d'accord avec l'expérience. Cependant il existe entre l'eau et l'acide chlorhydrique une différence capitale que les formules précédentes ne mettent nullement en évidence. Lorsque dans l'acide chlorhydrique nous remplaçons, directement ou par voie de double échange, l'hydrogène par un autre élément, un métal par exemple, la substitution est totale et ne peut être répétée. On a toujours

$$ClH + M = ClM + H,$$

ou

$$ClH + MO = ClM + HO$$
$$ClH + MS = ClM + HS.$$

Pour l'eau, au contraire, la substitution se fait souvent en deux périodes. D'abord on remplace la moitié seulement de l'hydrogène par une quantité équivalente d'un autre élément ; puis, en insistant sur la réaction, l'autre moitié est échangée à son tour. Ainsi mettons du potassium en présence de l'eau : de l'hydrogène se dégage et l'on obtient, non de l'oxyde de potassium, mais ce que l'on nomme hydrate de potasse. En posant K = 39,1, équivalent de substitution du potassium, on a

$$H^2O^2 + K = H + KHO^2.$$

Le composé $KHO^2$ une fois formé et isolé de l'excès d'eau, si nous le chauffons avec du potassium, fournira la seconde réaction :

$$KHO^2 + K = H + K^2O^2 \text{ (oxyde de potassium).}$$

Ce fait est général. Dans tous les phénomènes de double décomposition ou de substitution où l'eau intervient comme eau libre, on est amené à mettre en équation $H^2O^2$ et non HO.

Il y a plus : dans toutes les réactions dans lesquelles l'oxygène remplace réellement le chlore, dans les rapports de O = 8 à Cl = 35,5, ou l'hydrogène dans les rapports de O = 8 à H = 1, c'est en réalité $O^2$ qui se substitue à $Cl^2$ ou à $H^2$, et non O qui prend la place de Cl ou de H.

Exemple. — L'existence de deux chlorures de phosphore, pour lesquels

les quantités de chlore unies à un même poids de phosphore sont entre elles dans les rapports de 3 à 5, conduit à assigner à ces corps les formules $PhCl^3$, $PhCl^5$ ou des multiples. On a adopté les formules simples.

Si nous mettons $PhCl^5$ en présence de l'eau et si nous voulons écrire une équation qui soit complètement d'accord avec les faits, ce n'est pas

$$PhCl^3 + 3HO = PhO^3 + 3ClH$$

qu'il convient d'adopter. On a en réalité

$$PhCl^3 + \underset{3H^2O^2}{6HO} \text{ ou } = \underset{\text{Acide phosphoreux hydraté.}}{PhH^3O^6} + 3ClH. \quad (1)$$

De même avec $PhCl^5$ et l'eau, ce n'est pas l'équation

$$PhCl^5 + 5HO = PhO^5 + 5ClH$$

qui est l'expression de la vérité. On a, suivant que l'on emploie moins ou plus d'eau,

$$PhCl^5 + H^2O^2 = PhCl^3O^2 + 2ClH \quad (2)$$

ou

$$PhCl^5 + 4H^2O^2 = Ph\ H^3O^8 + 5ClH. \quad (3)$$

Il n'y a substitution de l'oxygène au chlore que dans la réaction de l'équation (2). Dans les réactions des équations (1) et (3), Ph prend la place de $H^3$ ou de $H^5$, c'est-à-dire qu'il opère avec un double équivalent de substitution.

De même, quand nous transformons l'alcool en acide acétique par oxydation, nous réalisons une véritable substitution de l'oxygène à l'hydrogène : d'abord nous commençons par enlever de l'hydrogène pour former de l'eau, puis nous remplaçons l'hydrogène enlevé par de l'oxygène. $O = 8$ prenant la place de $H = 1$. Cette explication est si vraie, que l'on connaît le terme de passage déshydrogéné et non encore oxygéné : c'est l'aldéhyde (alcool déshydrogéné). Pour des raisons que personne ne conteste, on admet que dans ce phénomène c'est encore $O^2$ qui prend la place de $H^2$, et non O qui prend la place de H.

En résumé, nous pouvons conclure :

1° Que l'équivalent de substitution de l'oxygène par rapport à 1 d'hydrogène ou 35,5 de chlore est égal à 8 ;

2° Que cet équivalent n'intervient jamais dans les réactions isolément, mais toujours par paires. Les formules des composés oxygénés renfermeront donc nécessairement un nombre pair d'équivalents d'oxy-

gène, à moins qu'on ne veuille passer l'éponge sur tout un ensemble de faits de la plus grande importance.

On a été conduit ainsi à prendre pour le poids atomique de l'oxygène une valeur double de 8 ou 16, valeur indivisible dans les réactions. Cette convention simplifie les formules, mais il convient de rappeler la valeur de substitution de l'oxygène, en affectant le symbole d'un signe permanent : au lieu de O on peut écrire $O_v$.

Le cas de l'oxygène n'est pas isolé : le soufre, qui est son analogue chimique, nous donne un équivalent de substitution égal à 16 ; mais dans les réactions c'est toujours $S^2$ ou 32 qui remplace $Cl^2$ ou $H^2$ ou $O_v$. Si donc nous voulons prendre pour poids atomique du soufre cette quantité 32, indivisible dans la réaction, il faudra rappeler dans le symbole du soufre qui la représente que 32 est égal à 2 fois l'équivalent de substitution par rapport à 1 d'hydrogène ou à 35,5 de chlore. On posera $32 = 2 \times 16 = S_v$.

Passons à l'azote. Son équivalent de substitution ne peut se déterminer qu'indirectement, à cause du peu de tendance offerte par cet élément à se combiner; même dans ce cas nous n'avons qu'un petit nombre d'exemples de substitution de l'azote à l'hydrogène, mais ils suffisent pour résoudre la question.

L'ammoniaque, composé d'azote et d'hydrogène, traitée dans certaines conditions par le chlore, fournit du chlorure d'azote, par la substitution du chlore à la totalité de l'hydrogène, dans les rapports de 35,5 à 1. Ce chlorure d'azote, mis en présence de l'eau, donne par double décomposition de l'acide chlorhydrique et de l'acide azoteux. Dans cette réaction, la quantité d'azote qui prend la place de $H = 1$ est $\frac{14}{3}$, c'est le tiers de la plus forte proportion d'azote qui s'unisse à 8 d'oxygène (protoxyde).

Il en est de même dans l'action de l'ammoniaque sur le chloroforme, composé de carbone, d'hydrogène et de chlore. On obtient de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanhydrique, l'azote remplaçant la totalité du chlore dans le rapport de $\frac{14}{3}$ à 35,5.

En adoptant pour l'équivalent de substitution le nombre $\frac{14}{3}$, et en représentant ce nombre par Az, l'ammoniaque devient AzH ; elle renferme, en effet, pour 1 d'hydrogène $\frac{14}{3}$ d'azote. Cette formule AzH, comme HO pour l'eau, néglige et laisse dans l'ombre un côté très-important de l'histoire chimique de l'ammoniaque. Tout tend à prouver que l'ammoniaque a réellement pour formule $(Az)^3H^3$. Pour en rester aux phénomènes de substitution, nous nous contenterons de dire qu'il est facile de remplacer l'hydrogène de l'ammoniaque par un élément ou un groupe d'éléments. La chimie nous offre de très-nombreux exemples de composés ayant pris naissance par cette voie. Or on a

constaté qu'avec l'ammoniaque on pouvait réaliser trois réactions successives de ce genre, c'est-à-dire remplacer successivement le tiers, les deux tiers ou la totalité de l'hydrogène par une proportion équivalente d'un autre corps. Ainsi, dans l'action de l'iode sur $(Az)^3H^3$, on peut obtenir, $I = 127$ remplaçant $H = 1$, un premier composé pour lequel la substitution a lieu entre I et H, un second pour lequel elle a lieu entre $I^2$ et $H^2$ et un troisième pour lequel $I^3$ remplace $H^3$.

Les métaux alcalins chassent l'hydrogène de l'ammoniaque et prennent sa place ; on peut remplacer successivement H, $H^2$, $H^3$ par R, $R^2$, $R^3$, R étant le symbole du métal.

De même, certains groupements de carbone et d'hydrogène qui restent indivisibles, tels que l'éthyle, le méthyle, remplacent l'hydrogène de l'ammoniaque ; on observe alors très-nettement trois réactions successives, la même quantité de carbure se substituant une fois, deux fois, trois fois à 1 d'hydrogène.

Ces phénomènes ne se représentent bien qu'en écrivant l'ammoniaque $(Az^3)H^3$.

On a ainsi :

$$(Az^3)H^3 + I^2 = IH + (Az^3)H^2I.$$
$$(Az^3)H^3 + I^4 = 2IH + (Az^3)HI^2.$$
$$(Az^3)H^3 + I^6 = 3IH + (Az^3)I^3.$$

$$(Az^3)H^3 + K = H + (Az^3)H^2K.$$
$$(Az^3)H^3 + K^2 = H^2 + (Az^3)HK^2.$$
$$(Az^3)H^3 + K^3 = H^3 + (Az^3)K^3$$

$$(Az^3)H^3 + ClEt = ClH + (Az^3)H^2Et.$$
$$(Az^3)H^3 + 2ClEt = 3ClH + (Az^3)HEt^2.$$
$$(Az^3)H^3 + 3ClEt = 2ClH + (Az^3)Et^3.$$

Et = un certain poids, 29, du carbure connu sous le nom d'*éthyle*.

D'un autre côté, dans toutes les réactions observées, ce n'est jamais la quantité $\frac{14}{3}$, c'est-à-dire la valeur de l'équivalent de substitution qui intervient, mais bien 14. On est ainsi amené à adopter 14, quantité indivisible dans les réactions, pour la proportion chimique ou le poids atomique de l'azote et à écrire $Az = 14$ ou $N = 14$. Mais, comme pour l'oxygène, il convient d'affecter le symbole d'un indice rappelant que sa valeur représente 3 équivalents de substitution non séparables, c'est-à-dire non susceptibles d'agir isolément. On écrira $Az_{,,,}$ ou $N_{,,,}$.

Avec le phosphore les substitutions sont plus faciles qu'avec l'azote. Dans l'action des deux chlorures de phosphore sur l'eau, nous avons vu que c'est tantôt $\frac{31}{3}$ et tantôt $\frac{1}{1}$ qui remplacent $H = 1$ dans l'eau. Le phosphore a donc 2 équivalents de substitution. Mais les mêmes raisons

[illegible] que le phosphore n'intervient [illegible] par le poids 31 repré[illegible] séparables. On a donc [illegible] le poids atomique du [illegible] $P = 31$ d'un indice rappelant la [illegible] représente : $P_{iii}$ ou $P_{v}$.

[illegible] Son équivalent de substi[illegible] pour le poids atomique. $As = 75$ repré[illegible] inséparables, et l'on écrira $As_{iii}$.

La [illegible] sur la différence entre l'équi[illegible] et le nombre proportionnel ou poids atomique [illegible].

Supposons que nous ayons des pièces de 1 franc, de 2 francs, de 3 francs et de 5 francs. Les pièces de 1 franc représenteront l'hydrogène, le chlore, etc., les pièces de 2 francs correspondront à l'oxygène, au soufre; celles de 3 francs à l'azote, au phosphore, à l'arsenic : celles de 5 francs représenteront le même poids 31 de phosphore, mais avec une valeur de substitution différente, comme cela arrive lorsque le prix d'un métal monétaire change brusquement. Si dans un tas de pièces de 1 franc nous voulons remplacer un certain nombre de ces pièces par des pièces de 2 francs, c'est toujours par paires que la substitution doit se faire, si l'on ne veut pas altérer la somme totale. Avec les pièces de 3 francs, la substitution ne peut s'effectuer que dans le rapport de 1 à 3; avec les pièces de 5 francs, dans le rapport de 1 à 5.

16 d'oxygène, 32 de soufre ont dans le phénomène de substitution, par rapport à 1 d'hydrogène, la même valeur que les pièces de 2 francs par rapport aux pièces de 1 franc et, comme elles, ces quantités sont indivisibles. On exprime ce fait en disant que l'hydrogène, le chlore, etc., sont des éléments monovalents (pièces de 1 franc); que l'oxygène, le soufre, etc., sont des éléments bivalents (pièces de 2 francs); que l'azote, l'arsenic, le phosphore, etc., sont des éléments trivalents (pièces de 3 francs), et ainsi de suite.

Le silicium peut être substitué à l'hydrogène par voie détournée. Nous partons de l'acide sulfocyanhydrique. Cet acide, mis en contact avec de l'oxyde de plomb, donne de l'eau et du sulfocyanure de plomb. 104 de plomb remplaçant 1 d'hydrogène. D'un autre côté, le silicium s'uni au chlore et fournit le chlorure de silicium. Ce dernier réagit sur le sulfocyanure de plomb par voie de double échange; le silicium prend la place du plomb dans le sulfocyanure, et le plomb remplace le silicium dans le chlorure : on a du sulfocyanure de silicium et du chlorure de plomb. On trouve que 7 de silicium ont pris la place de 104 de plomb et par conséquent de 1 d'hydrogène. 7 est l'équivalent de subst

tution du silicium. En écrivant $Si = 7$, la formule du chlorure de silicium et celle de l'hydrogène silicié deviennent $SiCl$, $SiH$. Mais tout tend à prouver que ces formules doivent être réellement quadruplées et écrites $(Si)^4Cl^4$, $(Si)^4H^4$. Ainsi l'existence d'un composé intermédiaire entre ces deux corps, et dont la plus petite formule serait $(Si)^4HCl^3$ (silicichloroforme de M. Friedel), ne peut s'accorder qu'avec cette notation et montre que la substitution du chlore à l'hydrogène dans l'hydrogène silicié s'effectue en plusieurs actes. Des analogies d'un autre ordre, sur lesquelles nous aurons à revenir, tendent toutes à établir que le silicium intervient toujours dans les réactions chimiques avec le poids indivisible $28 = 4 \times 7$. On est ainsi amené à prendre pour symbole du silicium $Si = 28$, en marquant par un signe que Si est quadrivalent (pièce de 4 francs) $Si_{IV}$.

L'isomorphisme bien constaté des fluosilicates, des fluostannates, des fluotitanates, des fluotungstates et des fluozirconates conduit à des formules semblables pour ces divers composés. Les poids proportionnels de l'étain, du titane, du tungstène, du zirconium deviennent alors, comme pour le silicium, quadruples de l'équivalent de substitution ; ces éléments sont à poids atomiques quadrivalents.

Arrêtons-nous quelques instants au carbone, à cause de son importance comme générateur des composés organiques. On trouve par l'analyse que 100 d'oxygène se combinent à 75 ou à $\frac{75}{2}$ de carbone, pour donner l'acide carbonique et l'oxyde de carbone ; ou bien 8 d'oxygène s'unissent à 6 ou 3 de carbone. Le poids proportionnel du carbone serait d'après cela 3 ou un multiple. Le perchlorure de carbone chauffé avec de l'eau donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique. Dans cette réaction, 3 parties de carbone remplacent 1 partie d'hydrogène ; 3 est donc l'équivalent de substitution du carbone. Si nous adoptions ce nombre, le perchlorure de carbone, le gaz des marais, l'acide carbonique deviendraient : $CCl$, $CH$, $C^2O_n$ ($O_n = 16$).

Mais dans le gaz des marais on peut remplacer successivement 4 fois 1 d'hydrogène par 35,5 de chlore ; inversement, dans le perchlorure de carbone on peut remplacer 4 fois 35,5 de chlore par 1 d'hydrogène ou 2 fois la quantité $71 = 2 \times 35{,}5$ de chlore par $O_n = 16$ d'oxygène.

Dans l'acide carbonique on peut remplacer 2 fois de suite $O_n = 16$ par $Cl^2 = 71$ ou par $S_n = 32$.

Ces phénomènes chimiques ne sont traduisibles en formules que si l'on adopte les expressions $(C)^4H^4$, $(C)^4Cl^4$, $(C)^4O_n^2$.

Les termes intermédiaires, tous connus d'ailleurs, sont :

$(C)^4H^3Cl$ éther méthylchlorhydrique.
$(C)^4H^2Cl^2$ chlorure de méthylène.

$(C)^4HCl^3$ chloroforme.
$(C)^4O_{II}S_{II}$ oxysulfure de carbone.
$(C)^4S_{II}^2$ sulfure de carbone.
$(C)^4O_{II}Cl^2$ oxychlorure de carbone, gaz phosgène.

De même que pour l'oxygène et l'azote, on constate que la quantité $(C)^4=4$ équivalents de substitution est indivisible dans les réactions. Nous prendrons donc $(C)^4=C_{IV}=12$, comme poids atomique, et le carbone, ainsi que le silicium, doit être envisagé comme élément quadrivalent (pièce de 4 francs).

En résumant ce que nous venons de dire sur les phénomènes de substitution, utilisés comme moyen de critique dans la détermination des nombres proportionnels, nous formulerons les propositions suivantes :

1° La substitution d'un élément à un autre dans une combinaison, par voie directe ou indirecte de double échange, est une des réactions les plus générales et les plus fréquentes de la chimie.

2° Les équivalents de substitution des éléments sont les nombres qui expriment suivant quels rapports ceux-ci se remplacent mutuellement, l'équivalent de substitution de l'un d'eux (l'hydrogène) étant pris égal à 1.

3° Un même élément peut avoir deux ou plusieurs équivalents de substitution.

4° Les équivalents de substitution sont ou identiques avec les proportions de combinaison des corps simples déterminées par rapport à la même unité ($H=1$), ou représentent des multiples simples de ces proportions.

5° Les échanges ou substitutions entre éléments s'opèrent de plusieurs manières :

1. L'élément est monovalent ; dans ce cas il intervient dans les réactions, pour remplacer ou être remplacé, avec son équivalent de substitution ou un multiple entier quelconque de cet équivalent.

2. Si l'élément est bivalent, la quantité active est toujours égale à 2 fois l'équivalent de substitution ou à un multiple entier de cette valeur doublée.

3. Pour les éléments trivalents, quadrivalents, quintivalents, etc., la quantité active qui intervient dans les phénomènes chimiques est un multiple entier de 3, 4, 5 fois, etc., l'équivalent de substitution.

6° Il résulte clairement de là que les équivalents de substitution ne peuvent servir de base unique à un système rationnel de notation chimique.

### Considérations fondées sur les densités des gaz et des vapeurs.

La loi de Gay-Lussac nous a montré qu'il existe une relation intéressante entre les densités des éléments à l'état gazeux et leurs nombres proportionnels ou leurs équivalents. En effet, les gaz élémentaires s'unissent suivant des rapports en volumes très-simples (1 à 1, 1 à 2, 2 à 3, etc.) et suivant des rapports pondérables qui sont les nombres proportionnels eux-mêmes ou des multiples simples de ces nombres proportionnels ; il est donc évident qu'en prenant le même élément comme terme de comparaison pour la détermination des densités gazeuses et des nombres proportionnels, en posant, par exemple,

densité gazeuse de H = 1, équivalent de H = 1,

l'équivalent et la densité gazeuse d'un même élément se confondront ou seront des multiples simples l'un de l'autre. Ainsi la densité du chlore est 35,5, celle de l'hydrogène étant 1. Ce sont les rapports des équivalents ; l'équivalent et la densité gazeuse s'expriment par un nombre unique. Il en est de même pour les équivalents et les densités gazeuses du brome, de l'iode.

Cette relation entre deux données expérimentales, acquises par des voies si différentes, ne peut pas être fortuite et elle offre le plus haut intérêt ; aussi n'est-il pas étonnant de voir les savants y attacher une importance majeure, chercher à l'expliquer par des théories, et en tirer parti pour appuyer leurs hypothèses sur la constitution des corps et l'essence même des phénomènes et des réactions chimiques. Nous laisserons pour le moment ce côté de la question dans l'ombre, et nous nous bornerons aux faits et aux conséquences immédiates et certaines qui en découlent.

Il est regrettable que tous les éléments ne puissent pas être amenés à l'état gazeux ni se prêter à la mesure d'une densité de vapeur ; il en sortirait certainement des rapprochements d'une grande valeur au point de vue chimique. Le nombre des corps simples gazeux ou gazéifiables, à des températures assez basses pour rendre possible la mesure de la densité de vapeur, est même assez restreint. En voici la liste, avec les nombres trouvés, rapportés à la densité de l'hydrogène prise pour unité :

| Noms. | Densités gazeuses. | Équivalents de substitution |
|---|---|---|
| Hydrogène | 1 | 1 |
| Oxygène | 16 | 8 |
| Soufre à 1000° | 32 | 16 |
| Sélénium à 1450° | 82 | 40 |
| Tellure à 1439° | 130 | 64 |
| Chlore | 35,5 | 35,5 |
| Brome | 80 | 80 |
| Iode | 127 | 127 |
| Phosphore | 63 | 10,5 |
| Arsenic | 150 | 25 |
| Azote | 14 | 4,66 |
| Potassium | 39 | 39 |
| Sodium | | |
| Cadmium | | |
| Mercure | 100 | 100 |

Pour les éléments monovalents examinés (H, Cl, Br, I, K), densité de vapeur rapportée à l'hydrogène se rapproche sensiblement l'équivalent de substitution, et par conséquent aussi du poids atomiq les différences sont attribuables aux inexactitudes et aux causes perturbation dans les expériences.

Pour les éléments bivalents du groupe de l'oxygène (O, S, Se, T la densité de vapeur est double de l'équivalent de substitution et ég au poids atomique.

Pour le mercure, la densité de vapeur est égale au plus petit de deux équivalents de substitution : ceci tendrait à rapprocher, à point de vue, le mercure des éléments monovalents.

L'azote a une densité égale à 3 fois l'équivalent de substitution et égale au poids atomique.

Il résulte de là que des volumes égaux des divers éléments correspondent, non aux équivalents de substitution, mais aux quantités qui entrent réellement en jeu dans la réaction. En d'autres termes, en revenant à notre comparaison des pièces de monnaie, des volumes égaux correspondraient à un même nombre de pièces, quelle que soit leur valeur ; une pièce de 3 francs occuperait le même volume qu'une pièce de 2 francs ou de 1 franc.

Il est fâcheux que les exemples sur lesquels repose ce rapprochement ne soient pas plus nombreux, d'autant plus que nous rencontrons des exceptions parmi le petit nombre de faits dont nous disposons. Pour le phosphore et l'arsenic, par exemple, les densités de vapeur, prises aux températures les plus élevées, sont doubles des poids atomiques et par conséquent égales à 6 fois l'équivalent de substitution. L'analogie de ces corps avec l'azote, comme éléments trivalents, faisait prévoir une densité de vapeur moitié moindre[1].

1. L'exception du phosphore et de l'arsenic à la règle précédente disparaîtrait probablement

Voici d'autres conséquences qui découlent de l'examen des densités de vapeur et de la loi de Gay-Lussac.

Les éléments monovalents s'unissent entre eux à volumes égaux et sans condensation.

Exemples :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cl | (1 vol.) | + | H | (1 vol.) | = | ClH | (2 vol.). |
| Br | » | + | H | » | = | BrH | » |
| I | » | + | H | » | = | IH | » |
| Cl | » | + | Br | » | = | BrCl | » |
| Cl | » | + | I | » | = | ClI | » |
| Br | » | + | I | » | = | BrI | » |
| Cl | » | + | K | » | = | ClK | » |

Le mercure ne se comporte pas ici comme les éléments monovalents précédents :

$$Cl\ (1\ vol.) + Hg\ (1\ vol.) = ClHg\ (1\ vol.). \qquad Hg = 100.$$

Les éléments bivalents du groupe de l'oxygène s'unissent aux éléments monovalents dans les rapports de 1 volume à 2 volumes avec condensation de $\frac{1}{3}$ :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H^2$ | (2 vol.) | + | O | (1 vol.) | = | $H^2O$ | (2 vol.). |
| $H^2$ | » | + | S | » | = | $H^2S$ | » |
| $H^2$ | » | + | Se | » | = | $H^2Se$ | » |
| $H^2$ | » | + | Te | » | = | $H^2Te$ | » |
| $Cl^2$ | » | + | O | » | = | $Cl^2O$ | » |

L'azote, élément trivalent, s'unit aux éléments monovalents dans rapport de 1 à 3 volumes, avec condensation de moitié.

Pour le phosphore et l'arsenic, le rapport est de 1 à 6 volumes, et le volume du composé résultant est à la somme des volumes des éléments comme 4 : 7 ou comme $2 : 3\frac{1}{2}$.

Lorsque deux éléments bivalents se combinent entre eux, le rapport des volumes est de 1 : 2 ou de 1 : 3, avec condensation de $\frac{1}{3}$ ou de moitié.

Exemples :

| | | |
|---|---|---|
| Acide sulfureux. . . | 1 vol. soufre en vapeur<br>2 vol. oxygène | = 2 vol. $SO^2$. |
| Acide sulfurique anhydre . . . . . | 1 vol. soufre en vapeur<br>3 vol. oxygène | = 2 vol. $SO^3$. |

si l'on pouvait prendre leur densité de vapeur à des températures plus élevées que 1000°. Le soufre à 500° présente, en effet, une densité gazeuse trois fois plus grande que celle mesurée à 1000°.

| | |
|---|---|
| Acide sélénieux. . . | 1 vol. sélénium en vapeur.<br>2 vol. oxygène. |
| Acide sélénique. . . | 1 vol. sélénium.<br>3 vol. oxygène. |

Les lois de combinaison en volumes perdent du reste de leur simplicité lorsque aucun des deux éléments n'est monovalent. Ainsi, si l'on se reporte aux combinaisons de l'azote trivalent avec l'oxygène bivalent, on voit ces corps s'unir dans les rapports de

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | volumes | d'azote | avec | 1 | volume | d'oxygène. |
| 1 | » | » | | 1 | » | » |
| 1 | » | » | | 2 | » | » |
| 2 | » | » | | 3 | » | » |
| 2 | » | » | | 5 | » | » |

les combinaisons correspondantes occupant toutes 2 volumes.

Nous ne poursuivrons donc pas cet examen plus loin. Aussi bien n'est-ce pas par leur application directe aux éléments que les considérations fondées sur les densités gazeuses ont acquis le plus d'importance et de valeur.

Une combinaison de deux ou plusieurs éléments n'est pas une substance inerte au point de vue chimique ; nous pouvons agir sur elle par décomposition directe, partielle ou complète, par substitution directe, par double décomposition et par combinaison totale avec un élément ou un autre composé. L'acide sulfurique anhydre se décompose partiellement en oxygène et en acide sulfureux, totalement en oxygène et soufre ; nous pouvons y remplacer une partie de l'oxygène par du chlore (dans les rapports de 8 à 35,5); nous réussissons à combiner l'acide sulfurique anhydre avec de l'eau ou des oxydes métalliques. La formule symbolique que nous choisirons pour un composé doit donc, non-seulement rappeler sa composition qualitative et quantitative, mais encore permettre de représenter et d'expliquer, de la manière la plus naturelle et la plus simple, toutes les réactions dont le corps est susceptible. On arrive ainsi, en tenant compte de l'ensemble des propriétés chimiques d'un corps complexe, à se fixer sur la formule symbolique qu'il convient d'adopter ; tout au plus peut-on hésiter entre deux expressions multiples l'une de l'autre.

Quelques exemples vont traduire notre pensée.

L'acide chlorhydrique résulte de l'union de 1 équivalent de chlore avec 1 équivalent d'hydrogène. La formule la plus simple est donc ClH ($Cl = 35,5$; $H = 1$).

Avant de l'adopter définitivement, nous devons nous demander s'il y a ou non des raisons sérieuses plaidant en faveur d'un multiple, tel que $Cl^2H^2$ ou $Cl^3H^3$, etc.

Dans aucune circonstance la même réaction ne peut être répétée deux fois sur l'acide chlorhydrique : s'il se décompose, c'est en chlore et en hydrogène ; si un élément prend la place de l'hydrogène ou du chlore, la substitution est totale du premier coup. La formule simple ClH suffit donc pour tous les cas de décomposition ou de substitution directe ou indirecte par voie de double échange. Lorsque l'acide chlorhydrique s'unit à un autre corps dont la formule est bien établie, c'est toujours par ClH ou un multiple de ClH qu'il intervient, jamais par un sous-multiple. Il n'existe donc aucune raison de multiplier ou de diviser la formule ClH ; c'est elle que nous devons adopter.

Nous avons déjà montré que pour l'eau il n'est pas possible d'accepter la formule en équivalents HO ; qu'il convient d'écrire $H^2O^2$ ou $H^2O_{\prime\prime}$ ($O_{\prime\prime} = 2 \times O = 16$), à cause des deux substitutions successives qu'elle peut éprouver. Cette formule, qui cadre avec la composition en volumes, est adoptée, parce que parmi les propriétés chimiques de l'eau nous n'en trouvons plus aucune qui nécessiterait sa multiplication par un facteur entier.

Des raisons analogues nous conduisent à écrire l'ammoniaque $Az^3H^3$ ou $Az_{\prime\prime\prime}H^3$ ($Az^3_{\prime\prime\prime} = Az^3 = 14$). On peut, en effet, remplacer 3 fois, dans l'ammoniaque, le poids 1 d'hydrogène par un poids équivalent d'un autre élément. $Az_{\prime\prime\prime}H^3$ est la formule possible la plus simple ; elle rappelle la composition en volumes ; et aucune des propriétés chimiques du corps n'oblige à doubler ou à tripler cette expression.

Voici un autre exemple : L'acide acétique contient 2 équivalents de substitution du carbone ($C = 3$), 1 équivalent d'hydrogène et 1 équivalent d'oxygène. Sa formule la plus simple, écrite en équivalents de substitution, serait $C^2HO$. Cette expression n'est pas admissible, pour beaucoup de raisons. En effet, nous pouvons très-facilement, par voie de double échange ou directement, remplacer, dans l'acide acétique, le quart de l'hydrogène par une quantité équivalente de métal, tandis que les trois autres quarts sont successivement susceptibles de céder leur place à du chlore. Ces réactions exigent la formule quadruple $C^8H^4O^4$ ; et si nous posons

$$C_{\text{IV}} = C^4 = 12,\ O_{\prime\prime} = O^2 = 16,$$

on a $C^2_{\text{IV}}H^4O^2_{\prime\prime}$, expression au moyen de laquelle nous représenterons toutes les réactions connues de l'acide acétique.

L'alcool doit également s'écrire $C^2_{\text{IV}}H^6O_{\prime\prime}$ et non $C_{\text{IV}}H^3O$ ou $C^4H^3O$. En effet, nous pouvons y remplacer $\frac{1}{6}$ de l'hydrogène par une quantité équivalente de sodium ou de potassium ; ou encore, lui enlever $\frac{2}{6}$ d'hydrogène et les remplacer par une quantité équivalente d'oxygène.

Pour l'éther, la plus petite formule possible est $C^2_{iv}H^{10}O_v$, du moment que nous admettons l'oxygène comme élément bivalent, avec un poids atomique $O_v = 16$, indivisible dans les réactions.

La formule $H^2O_v$, admise pour l'eau, d'après des considérations sur l'importance desquelles personne ne peut se méprendre, impose du reste la nécessité de faire intervenir 2 équivalents d'alcool dans la production de l'éther, puisque l'on a

$$2C^2_{iv}H^6O_v = H^2O_v + C^4_{iv}H^{10}O_v.$$

Avec l'oxygène univalent $O = 8$, on pourrait écrire

$$C^2_{iv}H^6O^2 = HO + C^4_{iv}H^5O.$$

Des faits et des analogies de premier ordre ne permettent pas d'adopter cette dernière expression, même en ne tenant pas compte des raisons précédentes.

C'est en procédant ainsi, par une enquête sérieuse, que l'on arrive à déterminer, pour chaque composé en particulier, la formule ou l'équivalent qui symbolise de la façon la plus simple et la plus naturelle son mode de formation, les décompositions qu'il subit dans diverses circonstances, les doubles échanges et les substitutions auxquelles il se prête, et en général l'ensemble de ses réactions chimiques.

Or, *dans un grand nombre de cas, dans un très-grand nombre de cas*, si l'on compare la densité gazeuse du composé, prise par rapport à l'hydrogène, à la somme des équivalents des éléments constitutifs, pour la formule adoptée, équivalents déterminés par rapport à l'hydrogène $= 1$, on observe que cette densité gazeuse est égale *à la moitié* de cette somme ou de l'équivalent du composé. En d'autres termes, la quantité pondérable d'un composé, choisie pour équivalent d'après l'ensemble des caractères chimiques, occupe à l'état de vapeur 2 fois le volume de 1 d'hydrogène.

Cette règle est si générale, les exceptions qu'elle présente sont si rares, que l'on peut à son tour, sans trop craindre de se tromper, la prendre comme critérium et comme argument, lorsqu'il s'agit de décider entre deux équivalents multiples l'un de l'autre.

Les formules suivantes : ClH, BrH, IH, FlH, $H^2O_{ii}$, $H^2S_{ii}$, $H^2Se_{ii}$, $H^2Te_{ii}$, $C_{iv}Az_{iii}H$, $Az_{iii}H^3$, $Ph_{iii}H^3$, $As_{iii}H^3$, $SbH^3$, $C_{iv}H^4$, $C_{iv}Cl^4$, $C_{iv}O_{ii}$, $C_{iv}O^2_{ii}$, $C_{iv}S^2_{ii}$, $C_{iv}S_{ii}O$, $C_{iv}Cl^2O$, et la presque totalité des formules des composés organiques volatils, représentent des poids égaux à 2 fois la densité de vapeur du composé correspondant.

Puisqu'il a été question d'exceptions, il convient de les relever et de discuter les plus importantes d'entre elles.

1re Exception. — La détermination des densités de vapeur de certains corps complexes, formés par l'union de deux composés ou d'un composé avec un élément, conduit à un résultat tel, que la formule la plus simple répond à 4 volumes de vapeur. Ainsi :

| | |
|---|---|
| $ClH . AzH^3$. . . . . | Chlorhydrate d'ammoniaque. |
| $CyH . AzH^3$. . . . | Cyanhydrate d'ammoniaque. |
| $SO^3 . H^2O$. . . . | Acide sulfurique monohydraté. |
| $PhCl^5 . Cl^2$. . . . . | Perchlorure de phosphore. |
| $C^2HCl^3O . H^2O$. . . | Hydrate de chloral. |
| $IH . AzH^3$. . . . . | Iodhydrate d'ammoniaque. |
| $SH^2 . AzH^3$. . . . . | Sulfhydrate d'ammoniaque. |
| $SH^2 . 2AzH^3$. . . . | Sulfhydrate de sulfure. |
| $Cl^2Hg . Hg$. . . . . | Calomel. |

Ces exemples, dont la plupart se rapportent à des combinaisons ammoniacales, tendent à prouver l'existence d'un groupe de composés dont la formule la plus simple équivaudrait à 4 volumes de vapeur. La loi des volumes égaux pour tous les corps composés rencontrerait ainsi une exception sérieuse, et ne pourrait plus être acceptée comme loi générale.

Les formules précédentes montrent que les combinaisons dont il s'agit contiennent 2 volumes d'un composé unis sans condensation à 2 volumes d'un autre composé ou d'un élément. On s'est demandé si le passage de l'état solide en état gazeux ne donnerait pas lieu à une décomposition totale; si, en d'autres termes, ces corps peuvent exister sous forme de vapeur. On comprend que, dans ce cas, les principes constitutifs étant isolés, le volume occupé par la vapeur soit 4 et non 2.

$$\underset{\text{(2 vol.) Solide.}}{ClH . AzH^3} \text{ réduit en vapeur donnerait } \underset{\text{(2 vol.)}}{ClH} + \underset{\text{(2 vol.) Ou 4 volumes.}}{AzH^3}$$

L'expérience confirme cette explication. Il est facile, en usant d'artifices analogues à ceux dont s'est servi M. Deville dans ses belles expériences sur la dissociation, de démontrer que dans la vapeur de chlorhydrate d'ammoniaque ou de cyanhydrate d'ammoniaque il y a de l'ammoniaque libre, ainsi que de l'acide chlorhydrique ou cyanhydrique.

Ainsi prenons, comme l'a fait M. Pebal, un gros tube en verre (*fig.* 132), et formons au tiers de sa longueur une cloison poreuse, au moyen d'un tampon d'amiante peu serré A; plaçons en avant de ce tampon un fragment de sel ammoniac B, que nous transformons en vapeur par l'intermédiaire de la chaleur d'une lampe; enfin balayons, au moyen d'un courant d'hydrogène *h*, d'une manière continue, mais lente, l'atmosphère des deux portions du tube séparées par l'amiante. Voici ce que l'on pourra observer. L'ammoniaque, plus légère que

l'acide chlorhydrique, se diffusera plus vite à travers la cloison poreuse et par conséquent, s'il y a dans la vapeur de l'acide chlorhydrique de l'ammoniaque libres, le courant d'hydrogène correspondant à l'a

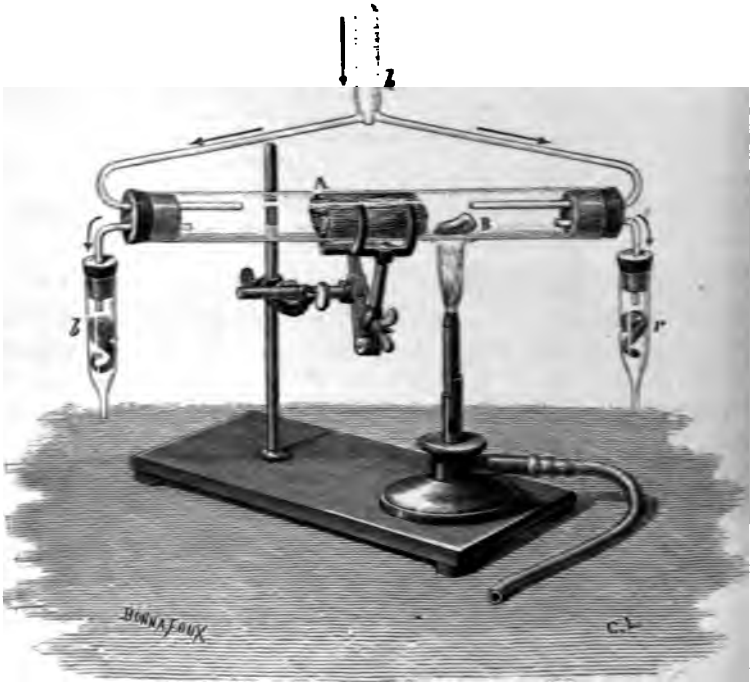



Fig. 132. — Appareil de M. Pebal.

ceinte où se trouve le sel ammoniac sera acide et rougira un papier d tournesol *r*; celui qui sort de la portion du tube séparée du sel ammoniac par l'amiante sera alcalin, bleuira le papier rouge *b* et donner des fumées blanches au contact de l'acide chlorhydrique.

On a démontré de même, dans la vapeur d'acide sulfurique hydraté en utilisant les vitesses différentes de diffusion des vapeurs d'eau e d'acide sulfurique anhydre, la présence à l'état de liberté de ces deux principes constitutifs.

En vaporisant le perchlorure de phosphore, on constate que la vapeur est jaune, ce qui indique la présence de chlore libre.

L'intensité de la teinte permet de supposer que le perchlorure d phosphore $PhCl^5$ en vapeur est complètement décomposé en $PhCl^3$ et $Cl^2$ Les expériences de M. Wurtz conduisent au même résultat[1].

1. Détermination de la densité de vapeur du perchlorure de phosphore diffusé dans une atmosphère de protochlorure de phosphore ou de chlore.

s faits sont si nets et si faciles à vérifier, que la question semble e et les exceptions replacées dans la loi. Cependant il faudrait en- établir que la décomposition constatée d'une manière non ambiguë, moins dans beaucoup de cas, est complète et non partielle. Or cette uve est difficile à faire d'une manière directe; aussi la question, on l le dire, est encore en discussion.

Les corps dont il s'agit étant formés sans condensation, comme sem- le l'indiquer leur densité de vapeur, une dissociation ou décomposi- on partielle ne doit rien changer au volume de la vapeur. Il est assez robable néanmoins que le sel ammoniac en vapeur est décomposé n totalité et non dissocié seulement, car on ne constate aucun déve- oppement de chaleur lorsqu'on mélange l'acide chlorhydrique et l'am- oniaque à une température suffisante pour empêcher la condensation. e plus, d'après Marignac, la chaleur latente de volatilisation du sel ammoniac est exactement égale à la chaleur développée par la combi- naison des deux gaz. On restitue donc au sel ammoniac, en le transfor- mant en vapeur, toute la chaleur perdue par ses constituants au mo- ment de l'union, ce qui ne peut se traduire que par la décomposition total. Il en est de même du chlorhydrate d'aniline :

$$\underset{(2\text{ vol.})}{ClH} \,.\, \underset{(2\text{ vol.})}{C^6H^7Az} \quad (4 \text{ vol. de vapeur}).$$

Il en est ainsi de l'hydrate de chloral. M. Wurtz, en dirigeant dans une enceinte convenablement chauffée de la vapeur de chloral et de la vapeur d'eau, portées toutes deux à la température de cette enceinte, a constaté que, loin de dégager de la chaleur, le mélange donne lieu à une absorption de chaleur. A la suite d'intéressantes discussions sur cette question, il semble très-probable que l'hydrate de chloral en va- peur n'est qu'un mélange de chloral et d'eau. Il résulte de là qu'un exa- men approfondi des exceptions, en ce qui touche les corps composés, conduit à faire supposer que leurs poids équivalents ou moléculaires occuperaient à l'état de vapeur un volume double de celui correspon- dant à 1 d'hydrogène, s'il n'y avait pas décomposition.

Quoi qu'il en soit, on peut dire qu'en adoptant pour formule d'un composé celle qui équivaut à 2 volumes de vapeur, on a beaucoup de chances d'être dans le vrai, surtout si l'on s'adresse à des corps non susceptibles de se décomposer à la température à laquelle la densité de vapeur est déterminée. C'est ainsi que cette donnée peut acquérir une valeur sérieuse dans le choix de l'équivalent d'un corps composé et, par contre-coup, dans celui de l'équivalent des éléments. En prenant, en effet, pour l'équivalent d'un élément le plus petit nombre avec le- quel il entre dans toutes *les combinaisons connues*, on est certain que

ce nombre est indivisible en tant que l'on n'envisage que les faits acquis.

Il est bien entendu que nous n'emploierons les densités de vapeur que concurremment avec les autres critériums, et pour juger entre deux cas douteux. Ce n'est qu'exceptionnellement, et à défaut d'autres arguments, que nous les ferons intervenir seules.

2e Exception. — Radicaux composés et éléments libres. — Le cyanogène, composé de carbone et d'azote, a pour équivalent le plus simple $C_{iv}Az_{iii}$. Ce corps complexe, se comportant à la façon des éléments et jouant le rôle de ce que l'on appelle *radical composé*, peut remplacer le chlore ou l'hydrogène par voie de substitution. C'est avec l'équivalent $C_{iv}Az_{iii}$ qu'il intervient pour remplacer $H=1$ et $Cl=35,5$ ou qu'il entre en union avec $K=39,5$, $H=1$, etc. Ainsi :

$$(CAz)K + ClH = ClK + CAzH,$$
$$2(CAzPb) + SH^2 = SPb^2 + 2(CAzH)^1.$$

Aucune réaction, aucun fait d'expérience ne réclament d'urgence l'adoption d'un équivalent multiple de $C_{iv}Az_{iii}$. Cet équivalent fait exception à la loi des volumes des corps composés : il correspond à 1 volume au lieu de 2, comme les équivalents de la plupart des corps simples, dont il se rapproche du reste par les caractères chimiques.

Pour faire rentrer les éléments et les composés fonctionnant à la manière des éléments (radicaux composés) dans la loi des volumes, pour donner à tous ces corps, quels qu'ils soient, un équivalent correspondant à 2 volumes de vapeur, on a supposé ou admis hypothétiquement qu'à l'état de liberté les corps simples et les radicaux sont combinés à eux-mêmes. Le chlore libre, l'hydrogène libre, etc., ne seraient pas Cl, H, CAz, O, Az, etc., correspondant à 1 volume, mais bien $Cl^2$, $H^2$, $C^2Az^2$, $O^2$, $Az^2$, correspondant à 2 volumes (chlorure de chlore, hydrure d'hydrogène, cyanure de cyanogène, oxyde d'oxygène, azoture d'azote, etc.).

Si l'on n'agissait ainsi que pour satisfaire à la loi des volumes, on marcherait en sens inverse de la vraie méthode scientifique. Une loi particulière ne doit être transformée en loi générale que si elle n'offre pas d'exceptions ; et l'on ne peut pas faire disparaître ces dernières par un artifice ou une hypothèse.

L'hypothèse qui consiste à attribuer aux éléments libres une formule double du poids atomique repose sur d'autres considérations que celles des volumes à l'état gazeux. Elle trouve un point d'appui dans certaines analogies tirées de l'étude des radicaux alcooliques.

1. $Pb=104$.

Envisageons le composé $CH^3I$, connu sous le nom d'*iodure de méthyle*. Chauffé en vase clos avec du zinc, il donne de l'iodure de zinc et le groupement $CH^3$ est mis en liberté. La densité du gaz est telle, que la formule $CH^3$ correspond à 1 volume. En doublant, on a $C^2H^6 = 2$ volumes, et le composé rentre dans la loi des volumes.

Cette opération est-elle légitime? Ici nous pouvons hardiment répondre que oui, et pour plusieurs raisons. En voici une qui suffit à elle seule pour établir la nécessité d'adopter $C^2H^6$ plutôt que $CH^3$. Si nous mettons le gaz en contact avec du chlore, celui-ci enlève l'hydrogène et s'y substitue. Avec quelques précautions, on peut obtenir un composé dont la formule la plus petite est $C^2H^5Cl = 2$ volumes. Le chlore agit donc réellement sur un composé $C^2H^6$ et non sur un composé $CH^3$, autrement on aurait eu $CH^2Cl$ par substitution ou $CH^3Cl$ par combinaison directe.

Ainsi, lorsque $CH^3$ ou $C^2H^5$, etc., deviennent libres, les quantités $CH^3$ $C^2H^5$ se combinent à elles-mêmes, pour donner des composés à 2 volumes. Par analogie on a supposé que lorsque Cl ou H, ou CAz, etc., sont mis en liberté, Cl s'unit à Cl, H à H, CAz à CAz; mais les preuves directes font défaut jusqu'à présent, et cette manière de voir ne peut être envisagée que comme une hypothèse et non comme une vérité acquise à la science.

Elle expose d'ailleurs dans certains cas à des difficultés dont voici un exemple. Les éléments et les groupements monovalents, tels que H, Cl, Br, I, CAz, se substituent les uns aux autres à volumes égaux. Le groupement $AzO^2$ est susceptible de prendre très-facilement la place de $H=1$ ou de $Cl=35,5$, dans un très-grand nombre de carbures d'hydrogène ou de composés organiques, en formant ce que l'on nomme les *corps nitrés*. Or la grandeur pondérable $AzO^2=46$ qui remplace $H=1$, occupe à l'état libre 2 fois le volume de H ou de Cl. Cette objection a été si bien sentie, que l'on a cherché à prouver, par des expériences directes, qu'à basse température $Az^2O^4$ occupe réellement 2 volumes, qui se détendraient à une température plus élevée, $Az^2O^4$ (2 volumes) se changeant en 2 fois [$AzO^2$ (2 volumes)]. S'il en est réellement ainsi, on détruit une exception et de la bonne façon; mais sur ce point les expériences ne sont pas suffisamment à l'abri de toute critique, pour qu'il soit possible de les considérer comme définitives.

L'intérêt qui s'attache à l'hypothèse d'une combinaison des éléments et des radicaux composés avec eux-mêmes, au moment où ils se dégagent d'une combinaison et apparaissent sous forme libre, est une conséquence de la façon dont on envisage aujourd'hui la constitution des gaz et des vapeurs.

On admet ces corps comme formés de particules indépendantes et assez éloignées les unes des autres pour ne plus exercer d'actions réciproques ; la similitude de leurs propriétés physiques trouve alors son explication la plus simple, si l'on suppose que, sous le même volume, ils contiennent le même nombre de ces particules intégrantes. C'est l'hypothèse d'Ampère et d'Avogadro.

Nous avons vu plus haut que tout un ensemble de considérations diverses concourt à faire adopter pour les composés gazeux, sauf quelques exceptions très-discutables, des nombres équivalents qui se confondent avec le double de leur densité gazeuse prise par rapport à l'hydrogène. Les poids équivalents des composés représentent, par conséquent, les poids relatifs des particules intégrantes ou de ce que l'on nomme aussi *molécules*, c'est-à-dire de la plus petite quantité d'un composé susceptible d'exister en liberté, quantité indivisible dans les réactions chimiques, tant que le composé conserve son intégrité. Les particules intégrantes d'une combinaison gazeuse, ou les molécules, sont forcément complexes ; elles renferment un certain poids minimum de chacun des constituants. Pour les éléments, au contraire, deux hypothèses sont soutenables : ou bien les particules gazeuses indépendantes représentent des portions de matière indivisibles dans toute réaction chimique, c'est-à-dire des atomes chimiques, ou elles sont elles-mêmes des combinaisons d'atomes chimiques.

Les exemples suivants conduisent à faire adopter les deux manières de voir, suivant l'élément auquel on s'adresse.

Pour que le gaz chlorhydrique formé par l'union, sans condensation, de volumes égaux de chlore et d'hydrogène, puisse contenir, sous le même volume, le même nombre de particules indépendantes que le chlore ou l'hydrogène, il est nécessaire de supposer que dans l'acte de la combinaison chaque particule de chlore et chaque particule d'hydrogène se scindent en deux moitiés égales.

Si nous représentons la particule indépendante d'acide chlorhydrique par ClH ($Cl = 35,5$, $H = 1$), la particule de chlore doit être égale à $Cl^2$ ou $2 \times 35,5$ ; celle d'hydrogène sera forcément $H^2 = 2 \times 1$. En effet, le poids $H = 1$ étant pris pour unité de volume, on a

$$\underset{(2\,\text{vol.})}{Cl^2} + \underset{(2\,\text{vol.})}{H^2} = \underset{(2\,\text{vol.})}{ClH} + \underset{(2\,\text{vol.})}{ClH}.$$

Ainsi le poids 35,5 de chlore représente la plus petite portion de chlore entrant en jeu dans les réactions, c'est l'*atome* ; le poids $2 \times 35,5 = Cl^2$ est, au contraire, la plus petite quantité de chlore libre : c'est la particule indépendante dans le chlore gazeux ; elle est formée de deux ato-

ɔrte le nom de *molécule*, comme les particules intégrantes des lexes.

ɜ les densités de vapeur du phosphore et de l'arsenic, les mo- e ces deux éléments sont formées de quatre atomes au lieu

ɔntraire, la particule indépendante de la vapeur de mercure ıe celles des vapeurs de cadmium et de zinc sont atomiques, ire ne renferment qu'un seul atome.

eux cas possibles se présentent donc dans les éléments volatils.

3° Considérations fondées sur les densités à l'état solide.

mparaison des densités à l'état solide des corps simples et des ɔmposés donne lieu à des rapprochements de l'ordre de ceux que nons d'observer avec les densités des gaz et des vapeurs.

certains groupes de corps, on trouve que le quotient de la divi- l'équivalent par la densité est constant; ce qui revient à dire olume, à l'état solide, occupé par le poids équivalent de certains de corps, peut être constant. Ces relations n'ont cependant pas nes caractères de généralité que les précédentes, et l'on ren- de nombreuses exceptions, qui leur ôtent une partie de leur Telles quelles, elles méritent néanmoins d'être signalées, car peuvent résulter d'un simple hasard. L'état solide présente, du les modes d'agrégation plus variés que l'état gazeux; de là des ies dans des lois régulières qui s'esquissent plutôt qu'elles ne se t par l'expérience.

surtout pour les corps dont les caractères chimiques sont analo- t pour les corps isomorphes, que les *volumes spécifiques* ou équi- se relient par une loi. Ainsi, par exemple, envisageons les vo- équivalents des métaux dont les sulfates sont isomorphes (fer, nickel, manganèse, cuivre, magnésium et zinc). En divisant par sités respectives les équivalents de substitution de ces métaux, on les nombres suivants :

| | Densité. | Équivalent. | Volume spécifique. |
|---|---|---|---|
| Fer. . . . . | 7,80 | 28 | 3,6 |
| Cobalt. . . . . | 8,51 | 29,5 | 3,5 |
| Cuivre . . . . | 8,93 | 31,7 | 3,6 |
| Manganèse. . . | 8,01 | 27,5 | 3,4 |
| Nickel . . . . | 8,82 | 29,5 | 3,4 |
| Magnésium . . | 1,75 | 12 | 6,8 |
| Zinc . . . . . | 6,86 | 32,75 | 4,7 |

r les quatre premiers, le *quotient est à peu* près le même. Le ma-

gnésium donne un quotient exactement double; le zinc offre un i intermédiaire.

Si nous comparons les sulfates de même forme cristalline, nou vons, pour les sulfates de magnésie, de nickel et de zinc isom (prismes droits à base rectangulaire, système rhombique) :

| | Densité. | Équivalent. | Volume spécifique. |
|---|---|---|---|
| $SO^3MgO + 7HO$[1] . . . | 1.751 | 123 | 70.2 |
| $SO^3NiO + 7HO$. . . . | 2.057 | 140.5 | 69,0 |
| $SO^3ZnO + 7HO$. . . . | 2,0 6 | 143 | 70.5 |

Les sulfates de fer, de manganèse et de cobalt, qui cristalliser 7 équivalents d'eau, en prismes obliques monocliniques, donnent

| | Densité. | Équivalent. | Volume spécifique. |
|---|---|---|---|
| $SO^3FeO + 7HO$ . . . | 1,884 | 139 | 73,7 |
| $SO^3MnO + 7HO$. . . . | — | 138.5 | — |
| $SO^3CoO + 7HO$ . . . | — | 140,5 | — |

Les carbonates presque isomorphes de zinc, de magnésium, de manganèse, de calcium (rhomboèdres avec des angles R sur R, de 107°,40′ à 105°,5′) ont également des volumes spécifiques très-v

| | Densité. | Équivalent. | Volume spécifique. | Angle R : R |
|---|---|---|---|---|
| $CO^2ZnO$ . . . . . | 4,40 | 62,6 | 14,2 | 107° 40′ |
| $CO^2MgO$ . . . . | 2,94 | 42 | 14.3 | 107° 25′ |
| $CO^2FeO$. . . . . | 3,76 | 58 | 15.4 | 107° 0′ |
| $CO^2MnO$ . . . . | 3,74 | 57,5 | 15,4 | 106° 5′ |
| $CO^2CaO$ (Spath d'Islande) . . . . . | 2,72 | 50 | 18.4 | 105° 5′ |

Les carbonates de baryte, de strontiane, de plomb, de chaux ( nite) cristallisent sous des formes très-voisines; leurs volumes fiques sont d'autant plus rapprochés que la différence des ang même espèce est plus petite :

| | Densité. | Équivalent. | Volume spécifique. | Angles. |
|---|---|---|---|---|
| $CO^2BaO$ . . . . . | 4,30 | 98,5 | 22,9 | 62° 30′ et 7[illegible]° 0 |
| $CO^2SrO$ . . . . . | 3,60 | 73,8 | 20,5 | 62° 44′ et 71° 4 |
| $CO^2PbO$ . . . . . | 6,47 | 133.5 | 20,6 | 62° 46′ et 71° 4 |
| $CO^2CaO$ (Arragonite, variété dimorphe). | 2,93 | 50 | 17,1 | 63° 44′ et 71° 3 |

Voici la comparaison des volumes spécifiques des combinaisons classe des spinelles :

Formule générale : $MO . R^2O^3$.

1. Ces formules et les suivantes sont écrites avec les équivalents anciens; pour duire en formules atomiques, il suffit de doubler les valeurs des symboles, excepté l'hydrogène H. Le sulfate de magnésie devient alors $SO^3MgO + 7H^2O$. Les poids équi des composés et les volumes spécifiques se trouvent ainsi multipliés par 2.

**Forme cristalline du système régulier.**

| | Densité. | Équivalent. | Volume spécifique. |
|---|---|---|---|
| $MgO\ Al^2O^3$ . . . | 3,45 | 71,4 | 20,7 |
| $ZnO\ Al^2O^3$. . . | 4,58 | 92,0 | 20,1 |
| $MnO\ Cr^2O^3$. . . | 4,87 | 112,9 | 23,2 |
| $ZnO\ Cr^2O^3$. . . | 5,31 | 118,0 | 22,2 |
| $ZnO\ Fe^2O^3$. . . | 5,13 | 120,6 | 23,5 |
| $FeO\ Fe^2O^3$. . . | 5,00 | 116,0 | 22,8 |

donne de la valeur à ces rapprochements, c'est que les termes ıt peuvent varier de 1 à 1,5, le quotient ne changeant que de ı plus.

ıuons encore que, si du volume spécifique de certains oxydes anchons le volume spécifique du métal correspondant, la dif- ;t, à très-peu de chose près, constante. Ainsi, pour

| | | |
|---|---|---|
| PbO . . . . | 11,9 | |
| | 9,1 | |
| | | 2,8 |
| CaO . . . . | 9,1 | |
| | 6,5 | |
| | | 2,6 |
| CuO. . . . . | 6,2 | |
| | 3,6 | |
| | | 2,6 |
| ZnO . . . . . | 7,2 | |
| | 4,6 | |
| | | 2,6 |
| $Fe^2O^3$. . . | 15,3 | |
| | 7,2 | |
| | | $8,1 = 3 \times 2,7$ |

métaux du groupe du platine ont le même volume spécifique, bien s densités soient entre elles comme 1 : 2. L'or et l'argent ont égal le même volume spécifique; de même le soufre et le sélénium.

| | Densité. | Équivalent. | Volume spécifique. |
|---|---|---|---|
| Iridium.. . . . . | 21,8 | 99 | 4,5 |
| Palladium. . . . . | 11,8 | 53,3 | 4,6 |
| Platine. . . . . | 21,53 | 98,7 | 4,6 |
| Rhodium. . . . . | 11,2 | 52,2 | 4,7 |
| Or. . . . . | 19,34 | 197 | 10,2 |
| Argent. . . . . | 10,57 | 108 | 10,2 |
| Soufre. . . . . | 2,0 | 16 | 8,0 |
| Sélénium cristallisé. | 4,8 | 39,7 | 8,2 |

A l'état liquide, les relations entre volumes spécifiques ne sont pas ssi nettes.

chée, en employant les équivalents ou les poids atomiques de Berzé-
Avec l'argent, l'accord n'a lieu que si l'on adopte un poids ato-
e moitié moindre que celui de Berzélius; avec le bismuth, il est
saire de multiplier l'ancien poids par 1,5 pour rentrer approxima-
ent dans la loi; pour le carbone, on est conduit à doubler.
us n'avons fait subir au tableau original de Regnault qu'une modi-
on de forme, en divisant les poids équivalents et les produits par
0, équivalent de l'hydrogène.

| Noms. | Chaleur spécifique. | Équivalent. | Produit. |
|---|---|---|---|
| Fer | 0,11379 | 27,1 | 3,08 |
| Zinc | 0,09555 | 32,25 | 3,08 |
| Cuivre | 0,09515 | 31,65 | 3,02 |
| Cadmium | 0,05669 | 55,74 | 3,16 |
| Argent | 0,05701 | 54,06 | 3,08 |
| Arsenic | 0,08140 | 37,60 | 3,06 |
| Plomb | 0,03140 | 103,56 | 3,25 |
| Bismuth | 0,03084 | 106,43 | 3,60 |
| Antimoine | 0,05077 | 64.51 | 3,27 |
| Étain | 0,05623 | 58,81 | 3,30 |
| Nickel | 0,10863 | 29,57 | 3,21 |
| Cobalt | 0,10696 | 29,51 | 3,15 |
| Platine laminé | 0,03243 | 98,68 | 3,19 |
| Palladium | 0,05927 | 53,27 | 3,15 |
| Or | 0,03244 | 99,44 | 3,22 |
| Soufre | 0.20259 | 16,09 | 3,26 |
| Sélénium (à basse température) | 0,08468 | 39,56 | 2,95 |
| Tellure | 0.05155 | 64,14 | 3,32 |
| Iode | 0,05412 | 63,18 | 3,41 |
| Phosphore | 0,1887 | 15,69 | 2,96 |
| Charbon de bois | 0,24150 | 12 | 2,90 |
| Coke | 0,20307 | | |
| Graphite | 0,20187 | | |
| Diamant | 0,14687 | 24 | 3,52 |
| Mercure (liquide) | 0,03332 | 101,26 | 3,37 |

Les équivalents adoptés par Regnault pour ses tables ne diffèrent que
s-peu de ceux dont on fait usage actuellement; la loi se vérifiera
ssi tout aussi bien en introduisant ces derniers dans le calcul.

Quand on considère que les facteurs varient de 16 à 106 et de 0,20259 à 0,03084, on ne peut s'empêcher de regarder, avec Dulong et Petit, l'accord approximatif des produits comme le résultat d'une grande et belle relation naturelle. Les divergences ont été mises sur le compte de causes multiples de perturbation influant sur la valeur des chaleurs spécifiques. Parmi ces causes, nous citerons particulièrement l'état physique des corps. Le tableau précédent montre déjà que les chaleurs spécifiques pour le carbone peuvent changer du simple au double, suivant que l'on prend le carbone sous forme de diamant ou de charbon de bois; le coke et le graphite donnent des valeurs intermédiaires. De même, le sélénium *vitreux a une* capacité calorifique plus

forte que le sélénium métallique : 0,1031 au lieu de 0,07468. Le phosphore rouge a une capacité plus faible que le phosphore ordinaire : 0,16911 au lieu de 0,1887. Les deux variétés de soufre conduisent aussi à cette conclusion. Lorsqu'un corps est à une température voisine de son point de fusion, il peut se faire qu'une partie de la chaleur introduite, au lieu d'élever la température, se change en travail interne, devienne latente; de là une augmentation de la capacité calorifique.

On a encore remarqué que la chaleur spécifique des corps croît avec la température de l'observation, suivant des lois spéciales à chaque substance tantôt lentement, tantôt assez rapidement. Ainsi, pour le bore, le silicium et les diverses variétés de carbone, on a trouvé pour les chaleurs spécifiques à diverses températures des nombres très-différents (Weber).

| Noms | Chaleur spécifique. | Température de l'observation. |
|---|---|---|
| Bore cristallisé . . . . . | 0,1915 | — 39°,6 |
| | 0,2382 | + 26°,1 |
| | 0,2737 | + 76°,7 |
| | 0,3069 | + 125°,8 |
| | 0,3663 | + 233°,2 |
| Diamant . . . . . | 0,0635 | — 50°,5 |
| | 0,1128 | + 10°,7 |
| | 0,1532 | + 58° |
| | 0,2218 | + 140° |
| | 0,4408 | + 806°,5 |
| | 0,4589 | + 985° |
| Graphite . . . . . | 0,1138 | — 50°,3 |
| | 0,2542 | + 138°,5 |
| | 0,4670 | + 977°,9 |
| Silicium cristallisé . . . . . | 0.1360 | — 30°,8 |
| | 0,1964 | + 128°,7 |
| | 0,2029 | + 232°,4 |

D'après tout cela, on peut dire, sans faire aucune hypothèse, que le produit de la chaleur spécifique des corps simples par leurs équivalents respectifs, ou par un multiple simple de ces équivalents, est à peu près constant.

Les expériences de Neumann et de Regnault établissent des lois analogues pour les diverses classes de composés. Les oxydes de formule MO (oxydes de plomb, de mercure, de manganèse, de cuivre, de nickel), avec des équivalents variant du simple au triple, donnent un produit variant de 5,6 à 5,9. Ceux de zinc et de magnésium forment un groupe à part : le produit est 5,0. Les oxydes de formule $M^2O^3$ (oxydes de fer ($F^2O^3$), d'arsenic, de chrome, de bismuth, d'antimoine) fournissent des produits compris entre 12,6 et 14,4, l'équivalent variant du simple au double.

Contentons-nous, pour le reste, de grouper ensemble les corps

même ordre, dont les produits sont assez rapprochés pour vérifier la relation.

1. Acides titanique et stannique.
2. Acides tungstique et molybdique.
3. Sulfures de fer, de nickel, de cobalt, de zinc, de plomb, de mercure, d'étain (minium).
4. Sulfures d'antimoine et de bismuth.
5. Pyrite de fer, sulfure stannique, sulfure molybdique.
6. Chlorures de sodium, de potassium, d'argent, chlorures mercureux et cuivreux.
7. Chlorures de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, de plomb, de mercure (sublimé), de zinc.
8. Chlorures stannique et titanique.
9. Chlorures d'arsenic et de phosphore ($Ph\,Cl^3$).
10. Iodures de potassium, de sodium et d'argent, iodures mercureux et cuivreux.
11. Iodure de plomb, iodure mercurique.
12. Azotates de potasse, de soude et d'argent.
13. Sulfates de baryte, de strontiane, d'oxyde de plomb, de chaux et de magnésie.
14. Carbonates de chaux, de baryte, de strontiane, d'oxyde de fer (ferreux) et de plomb.

La loi de Dulong et Petit doit-elle être maintenue sous sa forme primitive et peut-elle servir utilement à la détermination des poids atomiques? Telles sont les questions qu'il nous reste à discuter.

Nous avons déjà vu qu'elle s'applique uniquement aux chaleurs spécifiques des corps à l'état solide; même avec cette restriction, elle souffre assez nombreuses exceptions et ne se vérifie que d'une manière approchée.

Le bore, le silicium, le carbone présentent des écarts sérieux. Les chaleurs spécifiques variant avec les températures, on a cherché à faire disparaître les anomalies en ne comparant que les résultats obtenus à des températures également rapprochées des points de fusion. La chaleur spécifique des éléments solides semble devenir constante à partir d'une certaine limite, comme le démontrent les expériences de Weber. En adoptant ces limites, on fait disparaître les grosses différences, sans cependant rentrer dans une loi absolument rigoureuse. La loi des chaleurs spécifiques, telle qu'elle est généralement formulée, reste donc à l'état de relation empirique plus ou moins bien vérifiée dans chaque cas particulier. Il est impossible néanmoins de ne pas y distinguer les contours un peu vagues et obscurcis d'une grande loi naturelle.

Les travaux de MM. Clausius, Hirn, Moutier conduisent à modifier l'énoncé, à lui donner une forme et une signification absolument rigoureuses, en le rattachant aux principes généraux de la thermodynamique.

Regnault avait déjà dit : « La capacité calorifique des corps se compose de leur chaleur spécifique proprement dite et de la chaleur que ces corps absorbent à l'état de chaleur latente, en augmentant de volume. Le résultat donné par l'expérience est donc un résultat complexe

ments constituants, $c$, $c'$, $c''$ ... leurs chaleurs spécifiques absolues, $n$, $n'$, $n''$... les nombres d'atomes de chaque élément contenus dans le poids P du composé; on a rigoureusement

$$PC = npc + n'p'c' + n''p''c'' + \ldots.$$

A la fin du paragraphe 9 de son quatrième Mémoire sur l'application du principe de l'équivalence des transformations au travail interne (*Poggend. Ann.*, t. CXVI, p. 102), Clausius indique clairement que dans sa pensée la loi de Dulong et Petit est rigoureusement exacte, si on l'applique aux chaleurs spécifiques absolues.

De son côté, M. Hirn est arrivé aux mêmes conséquences et rectifie avec une admirable clarté la loi de Dulong et Petit, en lui donnant sa véritable interprétation [1].

Enfin dans le numéro du 10 mars 1873 du journal *l'Institut*, M. Moutier a démontré avec plus de netteté encore, par des considérations empruntées à la thermodynamique, que : 1° la chaleur spécifique absolue est indépendante de l'état physique des corps; 2° la loi de Woestyn est vraie pour les chaleurs spécifiques absolues.

On ne connaît jusqu'à présent d'une manière exacte la chaleur spécifique absolue d'aucun corps, car la chaleur consommée par le travail interne n'est pas mesurable isolément. Pour les gaz simples difficilement liquéfiables on peut supposer que cette fraction est très-petite et négligeable; dans cette hypothèse, la chaleur spécifique absolue serait sensiblement égale à la chaleur spécifique sous volume constant.

Le rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz parfaits, à pressions et à volumes constants, est généralement pris égal à 1,41. D'après M. Moutier, les propriétés des gaz parfaits s'expliquent cependant mieux en adoptant le rapport 1,5. Si nous désignons par $C_1$ la chaleur spécifique vulgaire, en poids et sous pression constante, d'un semblable gaz, par K sa chaleur spécifique absolue, on a, d'une manière approchée :

$$\frac{C_1}{K} = 1{,}5, \quad K = \frac{C_1}{1{,}5}.$$

Les valeurs de K pour l'hydrogène, l'azote et l'oxygène sont :

$$2{,}27, \quad 0{,}1625, \quad 0{,}145;$$

en les multipliant par les poids atomiques correspondants :

$$1, \quad 14, \quad 16.$$

1. Édition de 1876, t. II, p. 145-158. (*Comptes rendus de l'Académie*, t. LXXVI, p. 101. 1873.)

on trouve des produits sensiblement égaux :

$$2,27;\quad 2,275,\quad 2,32.$$

La constante $\mu = Kp$ est ainsi fournie par l'étude des gaz simp plus parfaits ; elle est égale à 2,27 et doit s'appliquer à tous l ments sous quelque forme qu'ils soient, ainsi qu'aux composés présentant le poids atomique moyen, c'est-à-dire la somme de atomiques des éléments constituants divisée par le nombre des a

Exemples. — Pour l'acide chlorhydrique, le poids atomique mo

$$\frac{36,5}{2},\quad C_1 = 0,1845;$$

on a

$$\frac{0,1845}{1,5} \times \frac{36,5}{2} = 2,3.$$

Pour le protoxyde d'azote $Az^2O$, le poids atomique moyen est

$$\frac{44}{3},\quad C_1 = 0,2258;$$

on a

$$\frac{0,2258}{1,5} \times \frac{44}{3} = 2,18.$$

Pour le bioxyde d'azote $AzO$, le poids atomique moyen est

$$\frac{30}{2},\quad C_1 = 0,2315;$$

on a

$$\frac{0,2315}{1,5} \times \frac{30}{2} = 2,31.$$

Pour l'oxyde de carbone $CO$, le poids atomique moyen est

$$\frac{28}{2},\quad C_1 = 0,245;$$

on a

$$\frac{0,245}{1,5} \times \frac{28}{2} = 2,28.$$

Pour l'acide carbonique $CO^2$, le poids atomique moyen est

$$\frac{44}{3},\quad C_1 = 0,2163;$$

on a

$$\frac{0,2163}{1,5} \times \frac{44}{3} = 2,10.$$

cide sulfureux $SO^2$, le poids atomique moyen est

$$\frac{64}{3}, \quad C_1 = 0,245;$$

$$\frac{0,245}{1,5} \times \frac{64}{3} = 2,16.$$

s corps solides et liquides la mesure directe de K n'est pas t par conséquent la relation $\mu$ ou $2,27 = Kp$ est impropre à valeur de $p$.

ations énoncées par Dulong et Petit, Newmann, Regnault, et Garnier au sujet des chaleurs spécifiques vulgaires d'un mbre d'éléments et de composés solides, tels que les métaux, es, etc., se résument toutes par l'équation $Cp = M$, dans la- est la chaleur spécifique vulgaire, $p$ le poids atomique de l'élé- le poids atomique moyen du composé, M une constante. Dans rand nombre des cas, la valeur de M se rapproche de 6,5 et 6,0 à 6,9; ce qui donne approximativement $M = 3\mu$ et par nt

$$Cp = 3Kp; \quad Cp = 3\mu; \quad C = 3K.$$

ant les chaleurs spécifiques vulgaires d'un même corps à l'état à l'état de gaz, on aurait, en remplaçant dans les équations es K par sa valeur $\frac{C_1}{1,5}$,

$$C = 3 \times \frac{C_1}{1,5} = 2C_1; \quad Cp = 2C_1 p.$$

utier (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIV, est arrivé à la même relation par des considérations purement tiques, en considérant le travail intérieur effectué par un corps ave une dilatation infiniment petite, sous pression constante, e résultat de travaux élémentaires effectués par les forces inté- endant la dilatation et en supposant de plus que les forces in- n'éprouvent que des variations insensibles.

ic tous les corps solides remplissaient ces conditions, on aurait $Cp = 3\mu$ et par conséquent $p = \frac{3\mu}{C}$; la chaleur spécifique C donnerait directement $p$. Il serait téméraire d'affirmer qu'il insi: l'expérience prouve au contraire que dans beaucoup de acteur 3 est ou trop fort ou trop faible, ce qui explique les as de M constatées plus haut.

En résumé :

1° Il est inexact de dire avec Dulong et Petit : « Les atomes des corps simples ont la même chaleur spécifique, » si l'on n'ajoute pas le qualificatif *absolue*.

2° Les produits des chaleurs spécifiques vulgaires des éléments solides par les poids atomiques correspondants, déterminés d'après l'ensemble des considérations étrangères à la calorimétrie, sont à peu près égaux ou sont des multiples simples les uns des autres.

On a approximativement

$$Cp = aM\left(a = 1 = 2 = \frac{1}{2}\right) \text{ ou } C \times \frac{p}{a} = M.$$

Faut-il, dans tous les cas, choisir l'équivalent ou le poids atomique de telle façon que les produits soient toujours à peu près égaux? La réponse nous sera fournie par la discussion approfondie de toutes les considérations qui doivent peser dans la balance, et par la comparaison des résultats trouvés en se basant sur chaque ordre d'analogies en particulier.

Si la réponse est positive, la relation $Cp = M$, quelque imparfaite qu'elle soit au point de vue de la rigueur, pourra rendre des services et permettra de décider dans des cas douteux, et à défaut d'autres critériums, quel est le multiple de l'équivalent de substitution qu'il convient d'adopter comme poids atomique.

### 5° Discussion sur l'ensemble des considérations influant dans la détermination des poids atomiques.

Jusqu'à présent, nous avons constaté qu'il existe des relations simples entre les nombres exprimant les rapports pondérables suivant lesquels les corps se combinent, réagissent les uns sur les autres, se substituent les uns aux autres, et 1° la forme cristalline, 2° la densité à l'état gazeux, 3° la chaleur spécifique.

On peut établir des systèmes d'équivalents ou de poids atomiques satisfaisant soit aux conditions de l'isomorphisme, soit à celles de l'hypothèse d'Avogadro, soit encore à la loi de Dulong et Petit. Dans le premier cas, les poids atomiques donneront des formules semblables à tous les corps isomorphes ; dans le second, tous les composés auront des équivalents ou des poids moléculaires correspondant au même volume ; enfin en troisième lieu le produit de la chaleur spécifique d'un élément par son poids atomique sera égal à une constante. Si les trois systèmes ainsi établis viennent à concorder dans la grande majorité des cas ; si, de plus, ce système unique, résultant de trois ordres de phénomènes, ne rencontre dans les faits chimiques aucune contradiction sérieuse, il y aura lieu

de l'adopter avec confiance, car il répondra entièrement au programme tracé plus haut, à la majorité des analogies. C'est, en effet, à cette conclusion que l'on arrive, en discutant l'ensemble des faits observés.

Nous ne pouvons développer ici les arguments à propos de chaque élément; nous nous contenterons de quelques exemples, choisis parmi ceux qui prêtent à la controverse.

Pour les métaux, les réactions chimiques les plus importantes sont celles qui donnent naissance aux oxydes, aux sulfures, aux chlorures, aux bromures, aux sels, etc., ainsi que les phénomènes de déplacement réciproque et de double échange. En adoptant pour l'équivalent de chaque métal sa valeur de substitution par rapport à 1 d'hydrogène, on aurait l'avantage de représenter la plupart des réactions analogues par des formules semblables : les nitrates, par exemple, auraient tous pour formule $Az_{\prime\prime\prime}\Theta^{3}{}_{\prime\prime}M$. Cependant cette similitude ne saurait être maintenue dans les cas où le métal présente deux équivalents de substitution multiples l'un de l'autre. Ainsi, en posant $Fe = 28$, le nitrate ferreux est $Az_{\prime\prime\prime}\Theta^{3}{}_{\prime\prime}Fe$, le nitrate ferrique devient forcément $3(Az\Theta^{3})Fe^{2}$, et les doubles décompositions entre le cyanure de potassium et chacun de ces deux sels ne s'exprimeront pas par des équations semblables. On aura d'un côté

$$Az\Theta^{3}Fe + CyK = Az\Theta^{3}K + CyFe;$$

de l'autre

$$3(Az\Theta^{3})Fe^{2} + 3CyK = (Az\Theta^{3}K)^{3} + Cy^{3}Fe^{2}.$$

L'homogénéité dans les équations représentant deux réactions analogues ne peut en aucun cas être maintenue, du moment que l'on ne veut adopter pour chaque élément qu'un seul nombre équivalent. Il n'y a donc pas lieu d'y attacher une trop grande importance. Disons cependant que rien ne serait plus facile que d'y arriver, en admettant deux ou plusieurs nombres équivalents pour un seul élément. Ainsi, pour le fer, en posant $Fe = 28$, $fe = Fe^{\frac{2}{3}} = \frac{2}{3} \times 28$, les azotates seraient $Az\Theta^{3}Fe$ et $Az\Theta^{3}fe$, et les équations de doubles décompositions appartiendraient au même type.

Ceci posé, voyons si des considérations d'un autre ordre conduisent, dans tous les cas, à faire adopter, pour l'équivalent ou le poids atomique d'un métal, sa valeur de substitution.

Pour le potassium, le sodium, le lithium, le thallium, l'argent, l'équivalent de substitution par rapport à 1 d'hydrogène, multiplié par la chaleur spécifique correspondante, donne un produit à peu près constant et égal en moyenne à 6,5.

| Noms. | Équivalents de substitution. | Chaleur spécifique. | Produit. |
|---|---|---|---|
| Potassium . . . . . | 39,137 | 0,1655 | 6,477 |
| Sodium . . . . . | 23,043 | 0,2934 | 6,760 |
| Lithium . . . . . | 7,0 | 0,9408 | 6,5856 |
| Thallium. . . . . | 204 | 0,0336 | 6,854 |
| Argent. . . . . | 107,93 | 0,0570 | 6,152 |

Le fer, le cobalt, le nickel, le manganèse, le zinc, le magnésium cuivre, le mercure, l'indium, le plomb, le cadmium, le calcium, l'é offrent, dans les protoxydes et les sels de protoxydes, des équivalent substitution dont les produits par la chaleur spécifique correspond sont la moitié des produits précédents :

| Noms. | Équivalents de substitution. | Chaleur spécifique. | Produit. |
|---|---|---|---|
| Fer. . . . . | 28 | 0,1138 | 3,186 |
| Cobalt. . . . . | 29,5 | 0,1067 | 3,147 |
| Nickel. . . . . | 29,5 | 0,1092 | 3,221 |
| Manganèse . . . . . | 27,6 | 0,1217 | 3,359 |
| Zinc. . . . . | 32,5 | 0,0996 | 3,237 |
| Magnésium . . . . . | 12 | 0,2499 | 2,999 |
| Calcium . . . . . | 20 | 0,17 | 3,40 |
| Indium. . . . . | 56,7 | 0,0570 | 3,232 |
| Cuivre. . . . . | 31,75 | 0,0952 | 3,023 |
| Mercure . . . . . | 100 | 0,0319 | 3,190 |
| Plomb. . . . . | 103,46 | 0,031 | 3,207 |
| Cadmium. . . . . | 56 | 0,0567 | 3,175 |

Pour vérifier la relation $Cp = M$, il faudrait prendre pour ces niers métaux un poids atomique double de la valeur de substitut ou diviser par 2 les poids atomiques du potassium et de ses logues. Nous avons vu plus haut que des liens de parenté très-étr relient la plupart des métaux du second groupe, au point de vue l'isomorphisme et des volumes spécifiques. Les densités de vapeur sont pas ici d'un secours très-général, à cause du petit nombre d' ments ou de composés se prêtant à des déterminations de ce ge Cependant, dans les cas où elles peuvent intervenir, elles concorde maintenir la division en deux camps distincts. Ainsi le zinc, le mag sium, le cadmium, le mercure, le plomb, forment, avec les radic alcooliques, méthyle $= Me = C^2H^3$, éthyle $= Et = C^2H^5$, des combinais volatiles (organo-métalliques) dont la formule la plus simple, en appel R la valeur de substitution de l'un de ces métaux, serait R Et ou R Me. ces formules correspondent à 1 volume ; pour satisfaire à la relation volumes des composés, on doit écrire $R^2Et^2$, $R^2Me^2$, et prendre, com le veulent les chaleurs spécifiques, un équivalent $R_n$ double de la val de substitution : $R_n = 2R$. On a alors $R_nEt^2$, $R_nMe^2$. Cette manière voir est corroborée par l'existence de composés mixtes renfermant

es deux radicaux éthyle et méthyle, tels que $Hg_{\prime\prime}$ Et Me, formule orrespond également à deux volumes. Il est de plus à noter que le mé corrosif représente deux volumes de vapeur pour $Hg_{\prime\prime}Cl^2$.

ut récemment, M. Roscoe a pris les densités de vapeur des chlo- de plomb et de thallium; elles correspondent à deux volumes les formules $Pb_{\prime\prime}Cl^2$, TlCl.

ensemble des faits d'expérience, pris dans divers ordres de consi- tions, conduit donc à maintenir la distinction des deux groupes idents. En attribuant aux composés correspondants des formules ictes, en écrivant d'un côté

$$RCl,\quad R^2\theta,\quad Az\theta^3R,$$

de l'autre côté

$$R_{\prime\prime}Cl^2,\quad R_{\prime\prime}\theta,\quad (Az\theta^3)^2R_{\prime\prime},$$

ne fait que traduire ces analogies et ces différences.

Il est vrai que l'on voit disparaître l'homogénéité des équations repré- tant des réactions de même ordre. A la rigueur, on éviterait cet écueil, t en maintenant la division des métaux en groupes monovalents, bi- lents, etc., en introduisant dans toutes les équations l'équivalent de bstitution, mais en indiquant par un signe convenable s'il appartient n métal mono, bi ou trivalent. Pour les métaux, tels que le potas- m, le sodium, les symboles seraient

$$K,\ Na;\quad K=39{,}1,\ Na=23,$$

l'on aurait

$$KCl,\ NaCl,\ K^2\theta_{\prime\prime},\ Na^2\theta_{\prime\prime},\ KH\theta_{\prime\prime}\ldots.$$

ur les métaux tels que le zinc, le plomb, le mercure, le fer, etc., les mboles seraient

$$\frac{Zn_{\prime\prime}}{2},\quad \frac{Pb_{\prime\prime}}{2},\quad \frac{Hg_{\prime\prime}}{2}.$$

l'on écrirait

$$\frac{Zn_{\prime\prime}}{2}.Cl,\quad \frac{Hg_{\prime\prime}}{2}Cl,\quad \left(\frac{Zn_{\prime\prime}}{2}\right)^2\theta,\quad \left(\frac{Hg_{\prime\prime}}{2}\right)^2\theta.$$

On voit ainsi que la valeur de substitution $\frac{Zn_{\prime\prime}}{2}$, et, par conséquent, la rmule tout entière, doit être multipliée par 2, si l'on veut passer au mbre qui satisfait aux conditions énoncées plus haut.

Cependant cette notation ne pourrait être *étendue* et généralisée sans

conduire à des difficultés insurmontables. Ainsi, comment représenterait-on avec elle le zinc-éthyle monochloré, composé qui doit pouvoir se former dans certaines circonstances? La formule la plus simple est $Zn_{\prime\prime}C^4H^9Cl$; dans la notation proposée elle serait $\left(\frac{Zn_{\prime\prime}}{2}\right)^2 C^4H^9Cl$, c'est-à-dire distincte de celle du corps générateur, zinc-éthyle $\frac{Zn_{\prime\prime}}{2} C^2H^5$.

Il n'est donc pas possible d'accorder toutes les analogies; il y en a d'incompatibles, et en poursuivant l'une d'elles trop loin on tend souvent à en détruire une autre.

Il faut savoir choisir et élaguer, en tenant compte des plus nombreuses et des plus importantes, et s'arranger de manière qu'il ne puisse y avoir d'ambiguïté.

Tout en n'attachant aux poids équivalents aucune idée hypothétique sur la constitution intime de la matière, et en ne prenant d'autre guide, dans le choix des valeurs à adopter, que le soin de rappeler et de symboliser le plus grand nombre possible d'analogies, nous sommes amené à accepter le système le plus fréquemment usité aujourd'hui, dans les traités et les mémoires de chimie, celui qui est connu sous le nom de *système des poids atomiques*. Il semble, d'après sa désignation, être basé sur l'hypothèse des atomes. En réalité, il trouve dans les faits son point d'appui le plus sérieux et résume d'une façon satisfaisante les principaux résultats de l'expérience.

Dans ces conditions, nous pensons qu'il y a tout avantage à employer la langue et l'écriture de la majorité des savants. Cependant, comme dans certains cas l'usage des équivalents de substitution conduit à des formules plus simples que celui des poids atomiques, faisant mieux ressortir des similitudes importantes, — en ce qui touche les sels, le fait n'est pas douteux; — comme, d'un autre côté, l'enseignement classique en France a cru devoir conserver jusqu'à présent, pour des raisons de prudence scientifique dont on ne saurait lui faire un crime, la notation par équivalents[1], nous pensons devoir placer en regard les formules et les équations écrites dans l'une et l'autre notation. La distinction se fera en mettant les formules et les équations atomiques entre parenthèses. Le lecteur pourra choisir ainsi lui-même la forme qui lui sera la

1. Le système des équivalents adoptés dans l'enseignement classique en France est un système mixte et bâtard, tantôt basé sur les valeurs de substitution, tantôt, au contraire, allant en sens inverse des considérations de cet ordre, et accordant plus de valeur à celles d'où dérivent les poids atomiques. Pour le chlore, l'oxygène, le plomb, on prend l'équivalent de substitution; pour l'azote, le phosphore, on adopte la valeur atomique triple. Pour le carbone on choisit un nombre placé entre 3, l'équivalent de substitution, et 12, le poids atomique. C'est dire que les règles qui ont présidé aux choix sont arbitraires et multiples; elles ne pouvaient pas conduire à un ensemble bien ordonné; il est donc regrettable de voir certains savants influents se refuser à le rejeter.

familière et tirer parti des avantages que l'une ou l'autre présente, me moyen de mettre en relief tel ou tel genre d'analogies[1].

mucoup de corps simples, tels que l'hydrogène, le chlore, l'ar-l, etc., ont des équivalents qui se confondent avec leurs poids ato-ques. Le symbole employé sera le même dans ce cas. Pour d'autres ments, au contraire, le poids atomique a une valeur double de l'équi-nt; tels sont l'oxygène, le soufre, le carbone, les métaux de la série ésienne. Le symbole correspondant au poids atomique se distin-n du symbole équivalent, par une barre transversale.

insi, on écrira :

$$\theta = 2.O; \quad \bar{S} = 2.S; \quad \bar{Fe} = 2.Fe.$$

e tableau suivant contient les noms des éléments, leurs symboles alents et atomiques avec leurs valeurs respectives.

ant à l'hypothèse atomique elle-même, on ne doit la considérer que me une image, une comparaison figurée, destinée à mieux faire rendre et saisir les relations des faits entre eux, à matérialiser r ainsi dire les résultats de l'expérience; elle conduit, en outre, à langage clair et précis.

es mots atomes, molécules, atomes mono ou polyvalents et tous x de la nomenclature usitée se rapportent d'une façon indéniable des réalités expérimentales et dérivent d'idées sérieuses, fruit de ngs et brillants travaux; mais il ne convient pas d'y attacher un sens treint et absolu.

Il est loin d'être prouvé que la notion de particules isolées et séparées r des espaces vides soit la seule qui puisse rendre compte des pro-iétés de la matière; si jamais une nouvelle théorie sur la constitution s corps venait à prévaloir, comme jadis la théorie des ondulations est nue remplacer celle de l'émission en optique, les distinctions faites tre molécules, atomes, atomes mono ou polyvalents, etc., n'en sub-teraient pas moins.

On n'aurait à changer que des mots, pour mettre le langage en har-onie avec les nouvelles vues philosophiques. Les partisans de la éorie atomique moderne ne sacrifient pas l'expérience à leurs idées éoriques, comme on le leur a reproché à tort. C'est plutôt l'inverse i est vrai, et c'est l'hypothèse primordiale qu'ils moulent sur les its, à mesure que ceux-ci s'accumulent. En d'autres termes, dans

1. Dans les discussions théoriques qui ont fait l'objet de ce chapitre, la notation a varié suivant le point de vue où nous nous placions. Les formules successivement employées résument en complètement celles qui ont été proposées à diverses époques, selon que tel ou tel ordre de nidérations l'emportait sur les autres. A partir de ce moment, nous nous conformerons à la tation uniforme que nous venons *de définir.*

l'un et l'autre camp, on suit la vraie méthode scientifique, qui es de l'expérience, et l'on ne diffère que sur des *questions de forme*

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS ET DES POIDS ATOMIQUES DES CORPS SIMPLES

| Noms. | Symbole équivalent. | Symbole atomique. | Équivalent. | Poids atomiqu |
|---|---|---|---|---|
| Aluminium . . . | Al | Al | 13,75 | 27,5 |
| Antimoine. . . . | Sb | Sb | 120 | 120 |
| Argent . . . . . | Ag | Ag | 107,93 | 107,9 |
| Arsenic. . . . . | As | As | 75 | 75 |
| Azote. . . . . | Az ou N | Az ou N | 14,044 | 14,0 |
| Baryum. . . . . | Ba | Ba | 68,6 | 137,2 |
| Bismuth. . . . . | Bi | Bi | 210 | 210 |
| Bore. . . . . | Bo | Bo | 11 | 11 |
| Brome. . . . . | Br | Br | 79,952 | 79,9 |
| Cadmium . . . . | Cd | Cd | 56 | 112 |
| Calcium. . . . . | Ca | Ca | 20 | 40 |
| Carbone. . . . . | C | C | 6 | 12 |
| Cérium. . . . . | Ce | Ce | 46 | 92 |
| Césium. . . . . | Cs | Cs | 132,6 | 132,6 |
| Chlore. . . . . | Cl | Cl | 35,457 | 35,4 |
| Chrome. . . . . | Cr | Cr | 26,2 | 52,4 |
| Cobalt. . . . . | Co | Co | 29,5 | 59 |
| Cuivre. . . . . | Cu | Cu | 31,75 | 63,5 |
| Didyme. . . . . | Di | Di | 48 | 96 |
| Étain. . . . . | Sn | Sn | 59 | 118 |
| Erbium. . . . . | Er | | | |
| Fer. . . . . | Fe | Fe | 28 | 56 |
| Fluor. . . . . | Fl | Fl | 19 | 19 |
| Gallium. . . . . | Ga | Ga | 34,5 | 69 |
| Glucinium. . . . | Gl | Gl | 7 | 14 |
| Hydrogène. . . . | H | H | 1 | 1 |
| Indium . . . . . | In | In | 56,7 | 113,4 |
| Iode. . . . . | I | I | 126,85 | 126,8 |
| Iridium. . . . . | Ir | Ir | 98,6 | 197,2 |
| Lanthane . . . . | La | La | 46 | 92 |
| Lithium. . . . . | Li | Li | 7 | 7 |
| Magnésium.. . . | Mg | Mg | 12 | 24 |
| Manganèse. . . . | Mn | Mn | 27,6 | 55,2 |
| Mercure. . . . . | Hg | Hg | 100 | 200 |
| Molybdène. . . . | Mo | Mo | 48 | 96 |

| | Symbole équivalent. | Symbole atomique. | Équivalent. | Poids atomique. |
|---|---|---|---|---|
| . . . . | Ni | Ni | 29,5 | 59 |
| . . . . | Nb | | | 94 |
| . . . . | Au | Au | 197 | 197 |
| . . . . | Os | Os | 100 | 200 |
| . . . . | O | O | 8 | 16 |
| ı. . . . | Pd | Pd | 53 | 106 |
| e. . . . | Ph | Ph | 31 | 31 |
| . . . . | Pt | Pt | 99 | 198 |
| . . . . | Pb | Pb | 103,46 | 206,92 |
| ı. . . . | K | K | 39,137 | 39,137 |
| . . . . | Rh | Rh | 52 | 104 |
| ı. . . . | Rb | Rb | 85,4 | 85,4 |
| m . . . | Ru | Ru | 52 | 104 |
| . . . . | Se | Se | 39,5 | 79 |
| . . . . | Si | Si | 14 | 28 |
| . . . . | Na | Na | 23,043 | 23,043 |
| . . . . | S | S | 16,037 | 32,075 |
| n. . . . | Sr | Sr | 43,75 | 87,5 |
| . . . . | Ta | Ta | 68,8 | 137,6 |
| . . . . | Te | Te | 64 | 128 |
| . . . . | Tl | Tl | 204 | 204 |
| . . . . . | Th | | | |
| . . . . | Ti | Ti | 25 | 50 |
| ıe. . . . | W | W | 92 | 184 |
| . . . . . | U | U | 120 | 120 |
| n. . . . | V | V | 51,3 | 51,3 |
| . . . . | Y | | | |
| . . . . | Zn | Zn | 32,5 | 65 |
| m. . . . | Zr | Zr | 44,8 | 89,6 |

# CHAPITRE VII

## PRINCIPES DE THERMOCHIMIE

La mesure de la chaleur dégagée ou absorbée pendant une transformation chimique a acquis une grande valeur depuis que la science tend de plus en plus à rattacher les phénomènes de cet ordre à la théorie mécanique. Cette chaleur est, en effet, le représentant tangible des travaux moléculaires réalisés pendant le changement d'état et équivaut à la perte ou au gain d'énergie éprouvé par un système de corps réagissant les uns sur les autres.

L'énergie représente la somme des quantités de chaleur sensible et latente contenues dans un corps à un moment donné : par chaleur latente on entend toute celle qui peut être mise en évidence par les modifications successives, physiques, allotropiques ou chimiques, que le corps est susceptible de réaliser.

Le principe précédent n'est autre que celui de l'équivalence de la chaleur et du travail appliqué à la mécanique moléculaire.

M. Thomsen a exprimé des idées analogues dès 1853, bien qu'en termes moins en harmonie avec les théories actuelles, en disant (*Poggendorff's Annalen*, 1853, t. LXXXVIII, p. 349; t. XC, p. 261; t. XCI, p. 83; *Die Grundzüge eines thermochemischen Systems*) : « La chaleur totale développée dans une réaction est une mesure de la perte de force chimique résultant de l'acte de la combinaison. Pour un même corps et une même température, l'intensité de la force chimique est constante. » En remplaçant les mots *intensité de la force chimique* par *énergie*, on substitue un sens précis à une notion vague et mal définie. Cette critique, disons-le tout de suite, n'ôte rien d'essentiel aux conséquences importantes tirées par Thomsen de son énoncé.

M. H. Sainte-Claire Deville (*Comptes rendus*, t. L, 1860) comprenait la nature de l'affinité à peu près comme Thomsen. « L'affinité étant la cause, la chaleur dégagée est l'effet produit par cette force et lui est proportionnelle; d'où il résulte que si l'on veut prendre l'effet pour la

ıuse et la cause pour l'effet, ce qui est permis ici, on arrive à admettre ıe l'affinité en intensité n'est pas autre chose que la quantité de chaıur latente enfermée dans les corps. » M. Deville a depuis remplacé le ıot *chaleur latente* par celui d'*énergie*.

L'exemple suivant fera mieux comprendre ce que nous venons de lire :

Deux volumes d'hydrogène mesurés à 0° et à 760 millimètres de pression renferment une certaine dose d'énergie $e$, qui ne peut se perdre partiellement sans qu'il n'y ait en même temps modification dans les propriétés du corps.

Un volume d'oxygène mesuré à 0° et à 760 millimètres de pression contient une quantité constante d'énergie $e'$.

Le mélange des deux gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression, et dans les proportions de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène, aura évidemment une énergie

$$E = e + e'.$$

Effectuons la combinaison, avec le secours d'une très-petite étincelle. Si la masse du mélange est assez grande, la chaleur de cette étincelle pourra être négligée, comme une source d'énergie infiniment petite. Il se produit une destruction de travail interne, ou un travail négatif, qui se traduit par un dégagement de chaleur, par une perte d'énergie E', perte mesurée par la chaleur de combustion (34 500 calories pour 9 grammes d'eau). L'eau liquide ainsi obtenue n'aura plus qu'une énergie E — E'. La chaleur de combustion de 1 gramme d'hydrogène aux dépens de 8 grammes d'oxygène se décompose ainsi : 29 100 calories dégagées pour transformer le mélange gazeux en eau à l'état de vapeur et représentant le travail chimique, 5 400 calories mises en évidence pendant le changement d'état physique et la conversion de l'eau vapeur en eau liquide.

Cette manière d'envisager la réaction tend à établir qu'entre le gaz tonnant et l'eau formée il n'y a de différence essentielle que l'énergie E' que cette dernière possède en moins ; comme conséquence, on voit immédiatement que, pour retourner au mélange initial et mettre les éléments en liberté, il est nécessaire de restituer à l'eau une quantité de chaleur E' égale à celle qui s'était dégagée.

Lavoisier et de Laplace admettaient déjà que la décomposition d'un corps en ses éléments absorbe autant de chaleur que la combinaison en avait produit; mais pour eux la chaleur (le calorique) représentait une substance, l'un des termes matériels de la réaction. Les expériences calorimétriques d'Andrews, de Hess, de Th. Woods, de Favre et

Silbermann et celles plus récentes de M. Berthelot et de M. Thomsen conduisent toutes à la vérification de cette conséquence immédiate de l'application de la théorie mécanique à la chimie.

Dans son mémoire déjà cité, Thomsen s'exprime ainsi : « La grandeur de la tonalité thermique[1] d'une combinaison est donnée par la différence algébrique entre la somme des équivalents thermodynamiques des éléments et l'équivalent thermodynamique du composé[2].

« Soient C la tonalité thermique, $a$, $b$, $c$..., les équivalents thermodynamiques des éléments. A celui du composé, on a

$$a + b + c + \ldots - A = C.$$

« S'agit-il de la réaction inverse ou de la décomposition, on a évidemment

$$A - (a + b + c + \ldots) = -C.$$

« Si la somme des équivalents thermodynamiques des éléments est supérieure à l'équivalent thermodynamique du composé, la combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur ; dans le cas contraire il y a absorption de chaleur. »

A la place d'*équivalent thermodynamique* mettons *énergie atomique*, *énergie moléculaire* ou *énergie spécifique*, et le principe précédent s'accordera parfaitement avec les vues actuelles de la thermochimie.

Thomsen déduit des principes précédents, par des calculs algébriques, une série de conséquences dont voici la plus importante : « La tonalité thermique reste la même, que la combinaison se fasse en une fois, à partir des éléments, ou avec formation de termes intermédiaires qui se réunissent ultérieurement. »

M. Berthelot a formulé depuis les principes fondamentaux de la thermochimie avec plus de rigueur et d'une manière plus complète. Nous lui empruntons les énoncés suivants :

I. *Principe des travaux moléculaires*. La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction[3].

II. « La chaleur absorbée dans la décomposition d'un corps est égale à la chaleur dégagée lors de la formation du même composé, attendu

1. La tonalité thermique exprime soit le dégagement, soit l'absorption de chaleur qui accompagne une réaction chimique.

2. L'équivalent thermodynamique de Thomsen représente, évaluée en calories, l'intensité de la force chimique que l'équivalent d'un corps peut mettre en jeu ; en réalité, c'est ce que nous appellerions aujourd'hui l'énergie atomique, moléculaire ou spécifique, c'est-à-dire l'énergie renfermée dans le poids équivalent, atomique ou moléculaire, d'un corps.

3. Berthelot, *Recherches de thermochimie* (*Annales de Chimie et de Physique*, (4), 1865, t. VI, p. 202 ; *Annuaire du Bureau des Longitudes*, 1877, 1878, 1879).

que l'état final et l'état initial sont identiques, » lorsqu'on a parcouru le cycle entier, combinaison et décomposition.

III. *Principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques.* « Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques, capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système. Elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des intermédiaires. »

Nous emprunterons encore aux publications de M. Berthelot les énoncés des théorèmes suivants, qui découlent directement du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail et de celui de l'équivalence calorifique des transformations chimiques.

IV. La quantité de chaleur dégagée dans une série de transformations physiques et chimiques, accomplies successivement, ou simultanément dans une même opération, est la somme des quantités de chaleur dégagées dans chaque transformation isolée (tous les corps étant ramenés à des états physiques absolument identiques).

V. Si l'on opère deux séries de transformations, en partant de deux états initiaux distincts, pour aboutir au même état final, la différence entre les quantités de chaleur dégagées dans les deux cas sera précisément la quantité dégagée ou absorbée lorsqu'on passe de l'un de ces états initiaux à l'autre; si les deux états initiaux sont identiques et les états finaux différents, on arrive à une conséquence analogue.

VI. Si un corps se substitue à un autre, la chaleur dégagée est la différence entre la chaleur de formation directe du terme final et celle de la combinaison primitive.

VII. Si un composé cède un de ses éléments à un autre corps, la chaleur dégagée par cette réaction est la différence entre la chaleur dégagée par la formation du nouveau composé, au moyen de l'élément libre, et la chaleur dégagée par la formation du premier composé. Cette réaction équivaut, en effet : 1° à la décomposition du composé initial qui donne une quantité négative de chaleur $-c$ égale à la chaleur de formation : 2° à la combinaison de l'un des éléments du composé initial avec l'élément initial mis en sa présence, qui donne une quantité positive de chaleur $+c'$. $c' - c$ représente donc évidemment la tonalité thermique de la réaction.

On comprendra facilement, d'après ce qui précède, que toute réaction accompagnée de dégagement de chaleur, exothermique, selon l'heureuse expression de M. Berthelot, n'exige pour se développer que la réalisation des conditions déterminantes convenables. Il en résulte que

l'on peut prévoir, d'après le sens du phénomène thermique, si une réaction donnée est susceptible de se produire sans l'intervention quantité d'une énergie étrangère. Toutes les combinaisons directes dans ce cas; il en est de même des réactions du genre de celles du placement d'un corps par un autre, déplacements d'un métal par autre, d'un acide par un autre, d'une base par une autre base un sel.

Exemple. — Nous mettons du zinc en présence d'une solution de fate de cuivre. La chaleur de formation de la solution d'un équiva de sulfate de cuivre peut se décomposer ainsi :

1° Chaleur de combinaison du cuivre avec l'oxygène . . . . . $+a$
2° Chaleur de combinaison de l'oxyde de cuivre anhydre avec l'acide sulfurique anhydre, ou de formation du sulfate de cuivre anhydre en partant de $SO^3$ et de $CuO$. . . . . $+b$
3° Chaleur de formation du sulfate de cuivre hydraté en partant de $SO^3CuO$ et de $HO$. . . . . $+c$
4° Chaleur de dissolution du sulfate de cuivre hydraté dans la quantité d'eau employée dans l'expérience. . . . . $-d$

La chaleur de formation de la solution d'un équivalent de sulfate de zinc se décompose ainsi :

1° Chaleur de combinaison du zinc avec l'oxygène. . . . . $+a'$
2° Chaleur de combinaison de l'oxyde de zinc anhydre avec l'acide sulfurique anhydre . . . . . $+b'$
3° Chaleur de formation du sulfate de zinc hydraté. . . . . $+c'$
4° Chaleur de dissolution du sulfate de zinc hydraté dans la quantité d'eau employée dans l'expérience. . . . . $-d'$

Si la somme algébrique $a' + b' + c' - d'$ est plus grande que la somme $a + b + c - d$, le déplacement du cuivre par le zinc peut avoir lieu sans le concours d'une énergie étrangère et se produira immédiatement ou dès que l'on aura réalisé les conditions déterminantes; tandis que la réaction inverse ne serait possible que par addition d'une énergie venue du dehors.

Bien que l'on connaisse un petit nombre de réactions endothermiques, telles que la décomposition de l'acide carbonique par la lumière et les dissociations de l'eau, de l'acide carbonique, la formation de l'acide iodhydrique gazeux, on peut dire que les chimistes ne savent pas encore manier le mécanisme au moyen duquel elles s'effectuent. La grande majorité des changements chimiques d'état sont exothermiques Le bilan des quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans les diverses phases que traverse un système pour arriver à un état final est donc un guide sûr pour décider si cet état final est réalisable par les moyens dont nous disposons généralement.

Berthelot est allé plus loin en posant le principe du travail um. « Tout changement chimique accompli sans l'intervention énergie étrangère *tend* vers la production du corps ou du système ps qui dégage le plus de chaleur. »

t évident que tant qu'il reste de l'énergie dans un système, cette e pourra être dépensée par une réaction subséquente et par le e à un système nouveau de moindre énergie; mais il convient le tenir compte des conditions déterminantes, qui sont multiples, les, qui peuvent faire défaut et arrêter par conséquent la série ansformations chimiques en un point où l'énergie disponible as encore nulle (où le travail n'est pas encore maximum). Ainsi, emple, un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone, d'hydro- t de vapeur d'eau ne se modifie pas lorsqu'on le porte à une tem- re élevée, puisqu'il se forme dans ces conditions par la combus- volumes égaux de gaz des marais et d'oxygène :

$$\begin{cases} [\text{C}\,\text{H}^4 + \text{O}^2 = \text{C}\,\text{O} + \text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}]. \\ \text{C}^2\text{H}^4 + \text{O}^4 = 2\,\text{C}\,\text{O} + \text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}^2. \end{cases}$$

lant la quantité de chaleur dégagée serait plus grande s'il se pro- de l'eau et du carbone, d'après l'équation

$$\begin{cases} [\text{C}\,\text{H}^4 + \text{O}^2 = \text{C} + 2\,\text{H}^2\text{O}]. \\ \text{C}^2\text{H}^4 + \text{O}^4 = \text{C}^2 + 4\,\text{H}\,\text{O}. \end{cases}$$

ésulte des considérations précédentes qu'il convient d'attribuer ande valeur aux déterminations des données numériques de la chimie. Les difficultés inhérentes à ce genre de travaux sont en- e nature à augmenter le mérite des recherches poursuivies avec e persévérance dans cette voie féconde, en France par Lavoisier, e, Dulong, Favre et Silbermann d'abord, puis surtout par M. Ber- , qui leur a déjà consacré de longues années; en Danemark par omsen. A cette liste il convient de joindre les noms d'autres sa- tels que MM. Deville, Troost, Scheurer-Kestner, Meunier, Hau- lle, Desains, Alluard, Ditte, Andrews, Hess, Woods, Louguinine, dler, Grassi, dont les travaux ont également contribué au dévelop- nt de la thermochimie.

### Données numériques de la thermochimie.

es représentent les quantités de chaleur (calories) dégagées ou bées pendant la formation des divers composés. On les rapporte oids moléculaires *ou équivalents adoptés* pour les composés, en

indiquant par les signes — et — s'il y a production ou destruction de chaleur. Ainsi quand on dit que la chaleur de formation de l'acide sulfureux est égale à — 71070 calories, on exprime que la formation de 64 grammes représenté par $SO^2$ produit 71070 unités de chaleur. L'unité adoptée ici est la chaleur qui élève de 1 degré 1 gramme d'eau. Pour éviter des nombres trop grands, on prend souvent pour unité un nombre 1000 fois plus fort, c'est-à-dire la chaleur nécessaire pour élever de 1 degré 1 kilogramme d'eau : ce qui donnerait pour l'acide sulfureux 71.07 calories.

La définition de la chaleur de formation, telle que nous venons de la présenter, est encore insuffisante. Il est indispensable d'indiquer l'état dans lequel se trouvent les corps générateurs et l'état du composé final. Les corps entrant en relation sont-ils pris à l'état gazeux ou liquide ou solide? sont-ils en solution ou non? s'ils peuvent se présenter sous divers états allotropiques, lequel de ces états est-il mis en cause? Ce sont là autant de conditions qu'il est nécessaire de préciser avec soin et sur lesquelles M. Berthelot a insisté avec raison.

D'après les principes posés plus haut on comprend, en effet, que la chaleur de formation de l'acide phosphorique ne peut être la même si l'on fait usage successivement du phosphore ordinaire solide, du phosphore ordinaire fondu, du phosphore rouge, ou bien encore si le terme final est l'acide phosphorique anhydre solide, l'acide phosphorique normal hydraté solide, l'acide dissous.

Mais ce n'est pas tout. Un système final peut être formé de plusieurs manières. On peut employer comme points de départ les éléments constitutifs isolés, ou l'un de ses éléments et une combinaison déjà effectuée, ou deux ou plusieurs combinaisons plus simples. On spécifiera donc à quel système initial se rapporte la chaleur de formation énoncée; car celle-ci varie nécessairement avec ce système.

Pour représenter d'une manière abrégée et en formules chimiques les systèmes initiaux, on est convenu de séparer les formules des constituants par des points . ou par les signes + . L'eau de constitution qui entre en proportions définies dans le composé est exprimée par $m(H^2O)$ ou $(H^2O)^m$, $m$ étant un facteur indiquant le nombre de molécules d'eau. L'eau de dissolution dont la quantité est indéterminée, se représente par Aq.

Exemple. — L'acide phosphorique normal en solution aqueuse peut être supposé formé :

1° Par la dissolution de l'acide normal dans l'eau; on écrit :

Chaleur de formation de $(PhO^4H^3 . Aq) = A$.

2° Par l'union des éléments de l'acide normal et la dissolution subséquente; on écrit :

Chaleur de formation de $(Ph . O^4 . H^3 . Aq) = B$.

3° Par l'union de l'acide phosphoreux dissous avec l'oxygène ; on écrit :

Chaleur de formation de $(Ph\theta^3H^3Aq.\theta) = C$.

. . . . . .

Cet exemple suffit pour faire comprendre la notation adoptée.

### Méthodes calorimétriques.

Les données numériques de la thermochimie se déterminent quelquefois directement : ainsi les chaleurs de combustion des corps combustibles. Le plus souvent on y arrive par des voies détournées, qui s'appuient sur les principes formulés plus haut.

#### Calorimètre à combustions vives de Favre et Silbermann.

Cet appareil (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), 1852, t. XXXIX, p. 359) se compose de deux parties : 1° l'appareil calorimétrique proprement dit ; 2° la chambre à combustion, avec ses dispositions variant avec la nature des substances à brûler. Le calorimètre se compose de trois grands vases cylindriques et concentriques en cuivre *aa*, DD, CC, qui ne se touchent que par quelques points destinés à maintenir leur position respective (fig. 133). Un quatrième vase A intérieur représente la chambre à combustion. *aa* est le vase calorimétrique proprement dit, contenant de l'eau ; il est en cuivre, plaqué extérieurement d'argent très-poli, pour diminuer le pouvoir émissif. Il a une capacité de 2 litres environ, 20 centimètres de hauteur et 12 centimètres de diamètre. Une lame de cuivre, également plaquée d'argent et formant une rigole extérieure *a'a'*, est soudée circulairement à 12 millimètres de son bord supérieur. Elle sert à retenir quelques gouttes d'eau qui pourraient être projetées. Un couvercle qui *s'engage par un rebord* à frottement doux

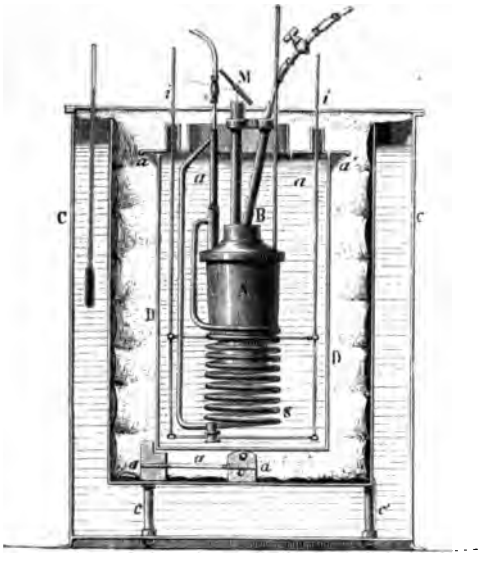



Fig. 133. — Calorimètre à combustions vives de Favre et Silbermann.

dans l'intérieur du vase *aa* est muni de quatre tubulures de 17 millimètres de diamètre. L'une porte le thermomètre; deux autres, opposées et latérales, laissent passer les tiges *i* d'un agitateur; l'ouverture centrale, la plus large, donne issue aux tubes qui communiquent avec la chambre à combustion.

Le vase DD est argenté intérieurement et l'espace qui sépare les parois des deux vases *aa* et DD, espace qui est de 20 millimètres au pourtour et de 25 millimètres entre les deux fonds, se trouve rempli par une peau de cygne munie de son duvet. Le vase DD est fixé au fond du vase CC au moyen de trois supports boulonnés *cc'*. Les bords supérieurs de DD et de CC dépassent celui de *aa* de 25 millimètres. L'espace entre DD et CC est de 25 millimètres au pourtour et de 35 millimètres entre les deux fonds, et se trouve rempli d'eau à la température ambiante. Cette masse d'eau a pour objet de rendre insignifiantes, pour le calorimètre, les variations accidentelles de la température de l'air extérieur.

L'ensemble du système repose sur un socle en bois et un plateau métallique muni de vis calantes.

La chambre à combustion A se compose, dans ses parties les plus essentielles, d'un vase dans la capacité intérieure duquel s'exécute la combustion; il est muni d'un couvercle B fermant à vis, portant diverses ouvertures destinées à l'introduction du gaz comburant, à la sortie des produits de la combustion circulant à travers un serpentin S, ainsi qu'à l'introduction de la substance à brûler. La chambre à combustion est en cuivre mince doré ou en platine; ses dispositions accessoires, dans les détails desquelles nous ne pouvons entrer, varient nécessairement suivant que l'on a à brûler un gaz, un liquide ou un solide, et aussi suivant la facilité de la combustion. Un réflecteur M permet de suivre la marche de la combustion. (Voir le Mémoire original.)

Les données principales d'une expérience sont :

1° Le poids du corps brûlé, évalué directement ou déduit d'un produit défini de sa combustion.

2° Le poids de la masse d'eau qui s'assimile la chaleur totale de la combustion.

3° La valeur en eau des diverses pièces qui participent à l'échauffement, en tenant compte des chaleurs spécifiques des substances composant ces pièces.

4° L'élévation de la température de l'eau du calorimètre, accusée par le thermomètre dans des limites convenables.

5° Les variations de la température de l'eau, observées dans leurs rapports avec la mesure du temps.

### Calorimètre à mercure.

Le calorimètre à mercure de Favre et Silbermann, modifié en 1852 par M. Favre, est un thermomètre à mercure à boule très-grande et par conséquent un thermomètre *très-sensible*. On opère les réactions chimiques dont on veut mesurer la tonalité thermique au centre du mercure. Ce calorimètre ne se prête qu'aux réactions entre liquides et solutions. La chaleur dégagée est aussitôt absorbée par le mercure qui enveloppe l'espace où s'opère le phénomène chimique, et se traduit par le déplacement de la colonne mercurielle dans le tube thermométrique ou calorimétrique.

La figure 134 donne une idée de cet appareil.

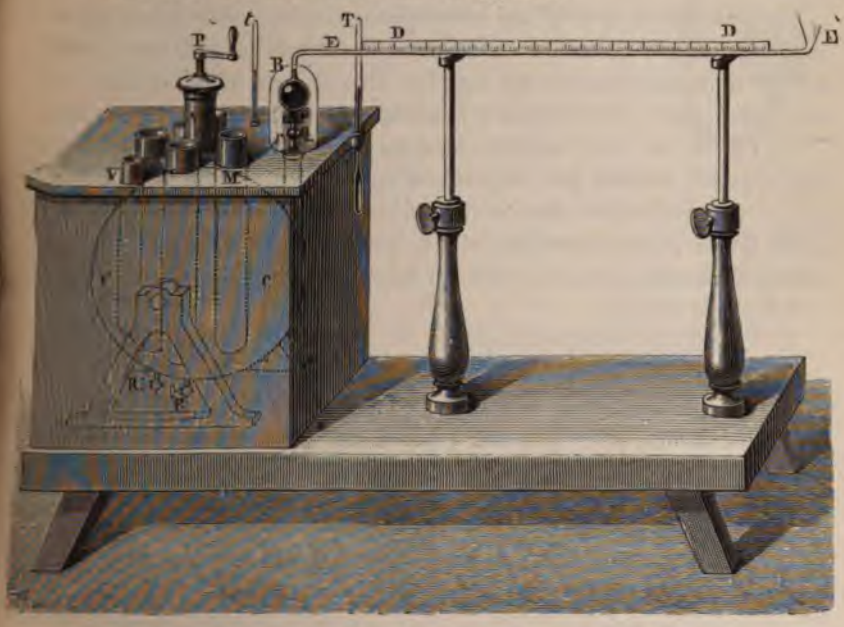



Fig. 134. — Calorimètre à mercure de Favre et Silbermann.

CC est un réservoir calorimétrique en fonte, ayant la forme d'une sphère et pouvant contenir de 7 à 20 litres de mercure, suivant le nombre de moufles ou chambres de réaction qui y pénètrent verticalement. Pour 7 moufles de 200 centimètres cubes on emploie 7 litres de mercure; dans tous les cas l'appareil doit porter au moins deux moufles.

La sphère calorimètre est renfermée dans une boîte en bois remplie de duvet de cygne, laissant sortir le tube calorimétrique E et l'extré-

mité de la tige P qui se relie au piston plongeur. Celui-ci, mû par l'intermédiaire d'un pas de vis, sert à chasser le mercure dans le tube.

S représente l'un des tourillons sur lesquels repose la boule de fonte et qui permettent de la faire basculer lorsqu'on veut introduire le mercure.

R, *r* sont des robinets. Pendant la charge de la boule avec du mercure, les robinets R, placés à la partie supérieure, servent, l'un à recevoir le mercure qui arrive par un tube effilé, pendant que l'autre est mis en communication avec une bonne machine pneumatique, à l'aide de laquelle on peut faire le vide dans la boule. Le robinet *r* est alors fermé. Lorsque la sphère est remplie de mercure, on ferme les robinets R; on fait basculer la boule, puis on ouvre le robinet *r*, qui reste alors constamment ouvert.

B, boule en verre avec son enveloppe mauvaise conductrice. Elle est reliée, à l'aide d'un collier en acier, à l'extrémité supérieure du robinet *r*, et a été directement remplie de mercure à l'aide d'un petit entonnoir effilé; elle s'oppose à la rentrée de l'air dans le calorimètre.

La tige E est bien calibrée et d'un diamètre tel que la sensibilité de l'appareil ne soit pas exagérée. L'une de ses extrémités rodée est placée sur l'extrémité également rodée du petit tube qui termine la boule B à sa partie supérieure et qui porte un petit collier en verre recevant le mastic destiné à relier les deux tubes.

DD, règle divisée.

M, V, moufles du calorimètre.

Les corps soumis à l'expérience sont placés dans des tubes en verre mince qui plongent dans le mercure contenu dans les moufles.

L'air doit être complètement expulsé du grand réservoir mercuriel pendant le remplissage, afin d'éviter la marche par saccades.

Avant de faire usage de ce calorimètre, il est nécessaire d'établir la valeur de la calorie exprimée en longueur de marche du mercure dans le tube E. A cet effet on verse à l'intérieur du calorimètre une quantité de chaleur bien déterminée et on note la longueur de marche du mercure qui en résulte, en faisant les corrections convenables.

La lecture est faite à l'aide d'une lunette munie d'un micromètre qui permet d'évaluer les 1/50 de millimètre. L'exactitude des déterminations dépend de celle de la valeur d'une calorie; on ne saurait donc apporter trop de soins à cette mesure.

### Calorimètre à glace de Bunsen.

Le calorimètre à glace de Bunsen (fig. 135) est fondé sur le principe de la contraction de l'eau lors de son passage à l'état liquide. Un

rre β dans lequel est soudé un tube ou moufle en verre l'eau jusqu'en β. Le reste du réservoir ainsi que le siphon e sont remplis de mercure dont la colonne se continue gradué horizontal S. On ngélation de l'eau autour faisant circuler dans son lcool très-froid et en plon- e calorimètre dans la glace que l'extrémité de la co- elle en S se maintient fixe, der aux mesures calorimé- ojetant rapidement dans le orps soumis à l'expérience, t portés à une tempéra-

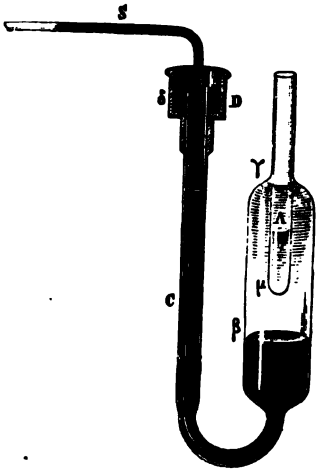


Fig. 135. — Calorimètre à glace de Bunsen.

de l'introduction dans le certaine quantité de chlo- hyle liquide, on arriverait à la congélation partielle de ure. Si l'on a déterminé, r le calorimètre à mercure de Favre, le nombre Q de divi- pondant à une calorie et si $n$ représente le nombre de divisions grade la colonne de mercure dans l'expérience, $\frac{n}{Q}$ sera la chaleur cédée au calorimètre, le corps introduit s'étant re- à 0°.

ns de détails le lecteur peut consulter l'extrait du mémoire en (*Annales de Chimie et de Physique*, (4), t. XXIII, p. 50).

### Appareils calorimétriques de M. Berthelot.

urs recherches calorimétriques MM. Berthelot et Thomsen ont calorimètre à eau au calorimètre à mercure. Voici la descrip- rincipaux appareils dont se sert M. Berthelot pour ses déter- par voie humide (*Annales de Chimie et de Physique*, (4), . 109; voir aussi même recueil, (5), t. V, p. 5; t. X, p. 433 . XII, p. 550.

lorimètre proprement dit (fig. 136 et 137) se compose d'un latine, de laiton ou de verre, à parois très-minces, en forme t, pourvu de divers accessoires. Le vase de platine est cylin- environ 600 centimètres cubes de capacité et de 120 milli-

mètres de hauteur sur 85 millimètres de diamètre, pesant 63gr,43. Il est pourvu d'un couvercle en platine agrafé à baïonnette sur les bords du vase et percé de diverses ouvertures pour le passage du thermomètre, de l'agitateur, des tubes adducteurs pour les gaz et les liquides; ce couvercle pèse 12gr,8. L'agitateur (fig. 138) est formé de quatre lames

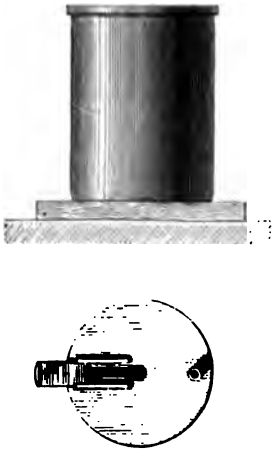


Fig. 136 et 137. — Calorimètre Berthelot.

Fig. 138. — Agitateur.

hélicoïdales, très-minces, inclinées à 45° sur la verticale et normales à la surface interne du cylindre calorimètre; elles sont assemblées sur un cadre formé de deux anneaux horizontaux reliés par quatre fortes tiges dont deux, réunies par une demi-bague en bois, se prolongent de 15 centimètres au-dessus du vase. L'anneau inférieur est muni de quatre petits pieds sur lesquels repose l'agitateur au fond du calorimètre.

On fait usage soit de thermomètres à échelles arbitraires, soit de thermomètres à échelles centésimales, permettant d'évaluer le deux-centième de degré.

lorimètre se trouve placé dans une enceinte d'eau disposée lui, permettant de supprimer la correction normale relative issement et au réchauffement, toutes les fois que la durée de ce ne dépasse pas quelques minutes et que les excès de tem- du calorimètre sur ne s'élèvent pas au- 2 degrés, et qui les cas régularise rection. A cet effet, nètre est posé sur tes de liège, fixées tit triangle de bois, centre d'un cylindre rouge très mince et térieurement d'ar- . Ce cylindre est couvercle du même lement plaqué d'ar- ourvu de trous et es qui répondent à alorimètre. Le tout ur trois minces ron-

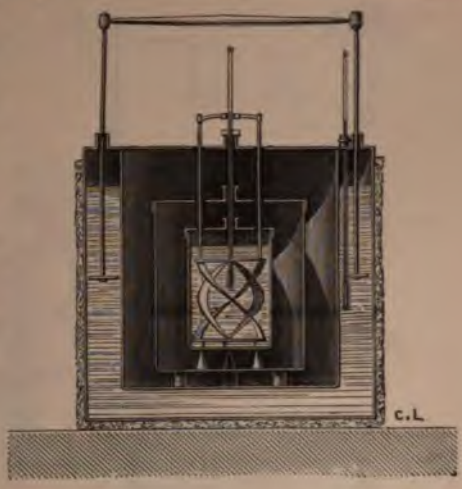



Fig. 139. — Appareil complet de M. Berthelot pour les déterminations calorimétriques.

liège au centre de l'enceinte d'eau constituée par un cylindre parois, en fer blanc, entre lesquelles on loge de 10 à 40 litres ont le fond est également double et plein d'eau. Un agitateur permet de remuer le liquide. Un couvercle de carton recou- n et percé de trous convenables ferme l'orifice du cylindre, qui urement recouvert d'une chemise en feutre épais (fig. 139). rtaines expériences, on fait usage de petits flacons de platine

Fig. 140. — Flacons et cylindres en platine.

le cylindres du même métal (fig. 140), qui peuvent être eux- munis de tubes à dégagement. *Lorsqu'il est* nécessaire d'écraser

certaines substances sous l'eau, on peut employer le petit appareil de la figure 141 (écraseur).

Pour mesurer la chaleur dégagée dans des réactions chimiques qui s'effectuent en dehors du contact de l'eau du calorimètre, M. Berthelot

Fig. 141. — Écraseur.

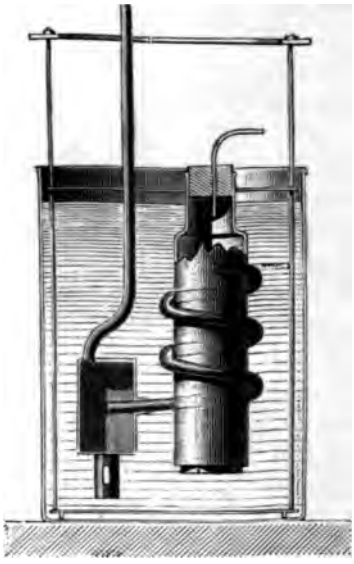


Fig. 142. — Appareil en platine plongé dans le calorimètre.

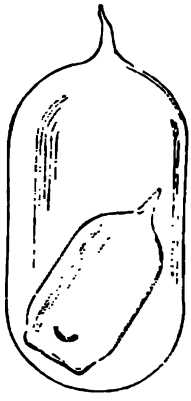


Fig. 143 — Appareil calorimétrique.

emploie l'appareil de la figure 142. Il se compose de trois parties en platine : un laboratoire, jaugeant 50 centimètres cubes environ, un serpentin et un récipient avec son tube à dégagement gazeux ; le tout est entouré par le calorimètre muni de son agitateur.

Le petit appareil en verre de la figure 143 sert à faire réagir deux gaz, tels que le bioxyde d'azote et l'oxygène en proportions variées, en vase clos.

« Supposons, pour donner une idée un peu précise de l'usage de ces appareils, qu'il s'agisse de déterminer la chaleur mise en liberté par le mélange de deux liquides. On pose le calorimètre sur son support à trois pointes, au centre de l'enceinte argentée, celle-ci étant disposée elle-même au centre de l'enceinte d'eau. Ces deux enceintes doivent être en équilibre de température avec l'air ambiant, ainsi que les liquides destinés à l'expérience. On mesure dans des fioles jaugées également à la température de la chambre des volumes convenables de ces liquides, et l'on verse dans le calorimètre en platine le contenu de l'une des fioles, en la tenant avec une pince en bois ; on y place un thermomètre, à l'aide duquel on agite vivement. Pendant que le thermomètre se met en équilibre, on place la seconde fiole munie d'un thermomètre sur un

valet de paille, dans une petite enceinte métallique, située à côté de la grande et à portée de l'opérateur (fig. 144). Le contenu de la seconde fiole est versé rapidement dans le calorimètre et on mélange; enfin on lit la température maximum qui se maintient constante pendant deux minutes au moins.

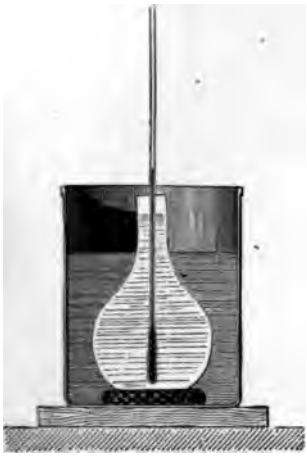


Fig. 144. — Fiole et enceinte métallique.

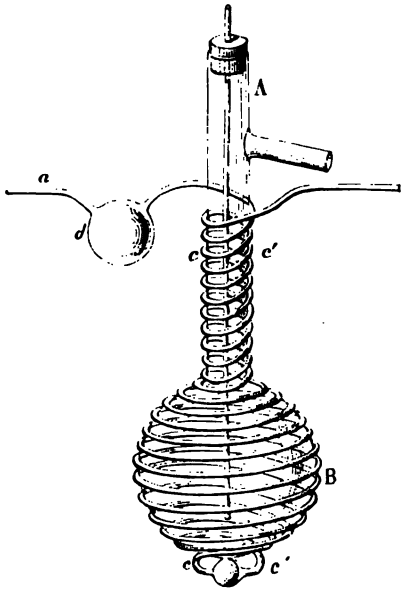



Fig. 145. — Appareil de MM. Berthelot et Wurtz pour démontrer l'absence de la chaleur pendant le mélange des deux vapeurs.

« Pour toutes les opérations où la température maximum est atteinte en moins de deux minutes, grâce à l'instantanéité de la réaction, on néglige sans inconvénient les corrections dues au refroidissement ou à l'échauffement. Si l'expérience exige un temps qui dépasse cette limite, les corrections deviennent indispensables. »

Nous renvoyons pour les développements sur ce sujet, et en général pour plus de détails, aux Mémoires originaux (*Annales de Chimie et de Physique*), (5), t. X, p. 447; t. XII, p. 550; t. XIII, p. 5.

L'appareil de la figure 145 a été employé par M. Wurtz pour démontrer la non-production de chaleur par le mélange des vapeurs d'aniline avec l'acide chlorhydrique gazeux. Les deux produits arrivent dans l'enceinte commune AB après avoir circulé isolément à travers deux serpentins en verre *c* et *c'* qui l'enveloppent et où ils prennent la température du bain d'huile ou de paraffine au sein duquel se trouve plongé le ballon AB. Un thermomètre fixé dans le ballon permet d'apprécier les phénomènes calorifiques.

[redacted]

# LIVRE DEUXIÈME

## ÉLÉMENTS OU CORPS SIMPLES

---

## CHAPITRE PREMIER

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ÉLÉMENTS

---

Au point de vue de leurs propriétés physiques, les éléments connus offrent de grandes variétés et des dissemblances très-marquées. Il est néanmoins possible de saisir des analogies naturelles et indiscutables et d'établir certains rapprochements.

#### États physiques.

Quatre éléments sont gazeux à la température et à la pression ordinaires; ce sont : l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore. Les trois premiers étaient considérés jusqu'à ces derniers temps comme des gaz permanents.

Le fluor n'a pu être isolé avec certitude, à cause de l'énergie avec laquelle il attaque les récipients en verre, en porcelaine ou en métal; mais tout porte à croire qu'il affecterait l'état gazeux.

Les autres corps simples sont ou solides à la température ordinaire, ou le deviennent à des températures faciles à atteindre. Le brome liquide se fige à — 24°,5; le mercure se solidifie à — 39°.

Parmi les éléments solides, plusieurs n'ont pas encore été obtenus dans un état de pureté suffisante ou sous une forme se prêtant à l'étude exacte de leurs propriétés physiques. Tels sont : le baryum, le cérium, le césium, le didyme, l'erbium, le lanthane, le niobium, le tantale, le titane, le vanadium, le zirconium, l'yttrium, le thorium.

Les éléments solides ou solidifiables sont liquéfiés et volatilisés à des

températures variant avec l'espèce dans des limites très-étendues, puis — 39° jusqu'à + 2000° et plus.

Le tableau suivant donne les corps simples rangés dans leur or décroissant de fusibilité, avec l'indication des points de fusion et d'él lition, quand ceux-ci ont été déterminés plus ou moins exactement.

TABLEAU DE FUSIBILITÉ ET DE VOLATILITÉ DES ÉLÉMENTS.

| Noms des éléments rangés par ordre décroissant de fusibilité. | Point de fusion. | Point d'ébullition. |
|---|---|---|
| Mercure. . . . . | — 39°,5, se dilate en fondant. | + 357°,25 (Regnault). |
| Brome. . . . . | — 24°,25. | + 59°,5. |
| Gallium. . . . . | + 30°,15, se dilate en se solidifiant. | Ne se volatilise pas au rouge vif. |
| Rubidium. . . . . | + 38°,5. | Se volatilise au-dessous du rouge. |
| Phosphore. . . . . | + 44°,2. | 288 à 290°. |
| Potassium. . . . . | + 62°,5. | Se volatilisent au rouge. |
| Sodium. . . . . | + 95°,6. | |
| Iode. . . . . | + 107°. | 180°. |
| Soufre. . . . . | + 114°. | + 444°. |
| Indium. . . . . | + 176°. | Moins volatil que le zinc et le cadmu |
| Lithium. . . . . | + 180°. | Se volatilise au rouge. |
| Étain. . . . . | + 228°. | Se volatilise au rouge blanc. |
| Sélénium. . . . . | Vers 200°. | Vers 700°. |
| Bismuth. . . . . | + 264°. | Au rouge blanc. |
| Thallium. . . . . | + 290°. | Au rouge. |
| Cadmium. . . . . | + 315°. | + 860°. |
| Plomb. . . . . | + 335°. | Au rouge blanc. |
| Arsenic. . . . . | + 410°. | 412°. |
| Zinc. . . . . | + 412°. | 1040°. |
| Antimoine. . . . . | 440-450°. | Se volatilise au rouge vif. |
| Aluminium. . . . . | 600°. | Fixe à toutes les températures. |
| Tellure. . . . . | Au rouge sombre vers 500°. | Volatil au rouge. |
| Calcium. . . . . | Au rouge. | |
| Glucinium. . . . . | Un peu au-dessous de 1000°. | Fixe. |
| Argent. . . . . | + 1000°. | Volatil au rouge blanc. |
| Magnésium. . . . . | Vers 1000°. | Volatil à peu près comme le zinc. |
| Cuivre. . . . . | 1050°. | Volatils aux températures élevées q donne le chalumeau oxyhydrique. |
| Or. . . . . | 1250°. | |
| Silicium. . . . . | Entre 1050 et 1300°. | |
| Cobalt. . . . . | Entre le fer et l'or. | |
| Fer. . . . . | 1500°. | |
| Nickel . . . . . | Au-dessus du fer. | |
| Manganèse. . . . . | Rouge blanc. | |
| Uranium. . . . . | Entre le fer et le platine. | |
| Chrome. . . . . | Plus fusible que le platine. | |
| Palladium. . . . . | 2000°. | |
| Platine. . . . . | Ces métaux se suivent dans l'ordre de fusibilité et ne peuvent être fondus qu'au moyen du chalumeau oxyhydrique, c'est-à-dire entre 2000 et 2800°. | |
| Rhodium. . . . | | |
| Iridium. . . . . | | |
| Ruthénium . . . | | |
| Osmium. . . . . | | |
| Tungstène. . . . . | Comme le rhodium. | |
| Tantale. . . . . | Réfractaires, infusibles. | |
| Titane. . . . . | | |
| Carbone. . . . . | | |

### Propriétés organoleptiques.

La plupart des corps simples sont dénués d'odeurs et de saveurs caractéristiques. Le chlore, le brome, l'iode, ainsi que la modification active de l'oxygène (ozone), font exception : ces substances ont une odeur forte et irritante et une action caustique prononcée. L'impression particulière provoquée sur le nerf olfactif par le phosphore exposé à l'air est attribuée à la production d'ozone qui accompagne toujours l'oxydation lente de ce métalloïde.

### Couleur.

La couleur des éléments est ou nulle ou varie du blanc d'argent au blanc bleuté ou violacé, au gris et au noir, ou du blanc jaune au jaune orangé, à l'orangé et au rouge. Lors de l'étude de chaque élément en particulier, on trouvera la couleur qui lui appartient.

L'éclat constitue un caractère assez important pour un certain nombre de corps simples. Lorsque la surface est nette et polie, soit naturellement comme les faces d'un cristal, soit artificiellement, l'éclat est dû à un mode particulier de réflexion des ondes lumineuses. On dit que l'éclat est métallique, vitreux, résineux, adamantin, suivant qu'il rappelle celui d'un métal tel que l'or, l'argent ou le fer, ou celui d'un fragment de verre, de résine ou de diamant. Sur les 65 corps simples, 51 sont susceptibles de prendre l'éclat métallique ; l'iode, le silicium cristallisé, le graphite (carbone), le sélénium et le phosphore rouge cristallisé possèdent un éclat demi-métallique ; le diamant (carbone), le bore adamantin, le soufre cristallisé, ainsi que le phosphore ordinaire, ont l'éclat adamantin, vitreux ou résineux.

La couleur propre des corps à éclat métallique devient plus sensible lorsque la lumière renvoyée a subi plusieurs réflexions successives. Pour en faire l'expérience, il suffit de placer parallèlement l'une à l'autre deux lames planes et polies d'un métal et d'observer un rayon lumineux réfléchi à diverses reprises sous un angle voisin de 90 degrés. Après une seule réflexion normale, la couleur du cuivre est rouge-orangé ; après dix réflexions successives, elle passe au rouge intense. Dans le premier cas, la lumière propre émise par la surface est mélangée à neuf parties de lumière blanche. Dans les mêmes conditions, le bronze paraît rouge intense avec 2/10 de lumière blanche ; le laiton est orangé avec 6/10 de lumière blanche ; l'argent prend la teinte du bronze des cloches vu sous une seule réflexion (9/10 de blanc) ; le zinc devient bleu indigo (8/10 de blanc) ; l'acier semble violet faible (96/100 de blanc).

Généralement les corps simples pris en lames d une épaisseur sensi arrêtent complètement la marche des rayons lumineux et sont opaqu Cependant lorsqu'on arrive à les amener à l'état de feuilles assez minc comme l'or battu, ils laissent passer la lumière complémentaire de ce qu'ils réfléchissent, conformément aux lois de la réflexion et de la tra mission. Une feuille d'or vue par transparence paraît bleu-verdâtre. So transparents en couches sensiblement épaisses : les gaz et les vapeu des éléments volatils ; le soufre cristallisé, le bore cristallisé, le di mant, le phosphore, le brome.

**Action des éléments sur la lumière émise. — Spectroscopie.**

Nous nous occuperons avec quelques développements des propriétés e des caractères de la lumière émise par les éléments portés à l'incandescence. Cette étude est d'une haute importance ; non-seulement elle conduit à faire attribuer aux particules de chaque corps simple une influence spécifique propre sur les vibrations lumineuses qu'elles émettent à une température suffisamment élevée, mais elle fournit, en outre, une méthode d'analyse dont la sensibilité dépasse de beaucoup celle de toutes les autres.

Un corps solide ou liquide porté à une température voisine de 500° ne rayonne plus uniquement de la chaleur ; il devient lumineux. En passant, à mesure que la température s'élève, par le rouge sombre visible dans l'obscurité, le rouge-cerise vif, le rouge clair, il finit par émettre une lumière de plus en plus blanche et de plus en plus intense et éclatante. L'œil supporte encore la lumière de l'argent liquéfié (1000°) ; il ne résiste pas à celle du platine incandescent et fondu (2000°).

La production de lumière s'explique naturellement en tenant compte des relations d'intimité qui existent entre la chaleur rayonnée et la lumière, l'une ne différant de l'autre que par les vitesses de vibration et les longueurs d'ondes. A partir d'une certaine intensité, le mouvement interne qui constitue la chaleur d'un corps se propage dans l'espace, partie sous forme d'ondes calorifiques, partie sous forme d'ondes lumineuses plus réfrangibles et à longueurs d'ondes plus petites. A mesure que la température s'élève, des rayons de plus en plus réfrangibles s'ajoutent aux premiers, de sorte que la lumière émise passe par les teintes intermédiaires entre le rouge et le blanc et renferme alors toutes les espèces de rayons visibles, depuis ceux pour lesquels la longueur d'onde est maximum, jusqu'à ceux où elle est la plus petite. On peut aussi constater la présence de rayons ultra-violets, invisibles, mais chimiquement actifs. En même temps l'intensité des vibrations lumineuse augmente.

a relation entre la température et la couleur et l'intensité de la ière émise est si constante, que l'on se sert des expressions rouge bre ou naissant, rouge, rouge-cerise vif, rouge blanc, blanc éblouis-, pour désigner des intervalles de températures élevées, lorsque le momètre n'est plus d'une application pratique et commode.

n décomposant par un prisme la lumière émise par un corps solide liquide devenu incandescent par échauffement, on obtient généralement un spectre continu. Les lumières diversement réfrangibles se succèdent par gradation insensible, et il est impossible de saisir la moindre interruption depuis le rouge du spectre jusqu'au violet, en passant par l'orangé, le jaune, le vert, le bleu, l'indigo.

L'oxyde de didyme et la terbine offrent deux exceptions intéressantes à cette règle. Une perle de sel de phosphore chargée d'une petite quantité d'oxyde de didyme, puis portée à l'incandescence, fournit un spectre composé de bandes brillantes, séparées par des intervalles obscurs. La terbine chauffée sur un fil de platine dans un bec Bunsen dégage une lumière verte et éclatante, que le prisme décompose en un spectre composé avec des raies brillantes caractéristiques. En dehors de ces deux exceptions, les spectres des solides ou des liquides chauffés au rouge ou au blanc n'offrent pas de solution de continuité ; il n'en est plus ainsi pour la lumière du soleil, des étoiles fixes, ou pour celle émise par les vapeurs ou les gaz incandescents.

La première observation de spectres lumineux discontinus date de 1772. Thomas Melvil, regardant à travers un prisme la flamme jaune de l'alcool salé, observa un éclat extraordinaire dans la région jaune du spectre en limitant par un écran percé d'un trou la partie visible de la flamme lumineuse.

Les raies obscures du spectre solaire furent découvertes en 1802 par Wollaston, puis étudiées avec beaucoup de soin par Fraunhofer, qui leur donna son nom. Fraunhofer constata de plus l'existence de nombreuses raies brillantes dans le spectre de l'étincelle électrique; Wheatstone démontra que les raies diffèrent en nombre et en position avec la nature du métal employé à façonner les boules entre lesquelles éclate l'étincelle. Quand celle-ci part entre des boules formées de deux métaux différents, on aperçoit simultanément les raies caractéristiques de chaque métal.

On doit à M. Masson (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 1851, (3), t. XXXI, p. 295) la description et les dessins de nombreux spectres obtenus en décomposant prismatiquement la lumière de l'étincelle électrique éclatant entre des pôles métalliques. La comparaison de ces spectres montre que plusieurs raies sont communes à tous les métaux; celles-ci dérivent de l'influence du milieu gazeux, air humide, au sein duquel l'étincelle se développe, comme le fit *voir Angström (1855)*.

Peu de temps après, Kirchhoff et Bunsen érigèrent l'exam
tre de sources lumineuses contenant des vapeurs ou des ga
cents en procédé analytique pour la recherche des élémen
combinés. Cette nouvelle méthode reçut le nom de *spectrosc*
importance s'affirma immédiatement par la découverte de tro
corps simples, le rubidium, le césium, le thallium, suivie p
celles de l'indium et du gallium. A partir de ce moment, l
d'analyse spectrale et de spectroscopie se multiplient telle
nous est impossible de suivre l'ordre historique dans l'expos

### Méthode expérimentale.

I. *Spectroscopes.* — Nous ne nous occuperons ici que c
ment qui sert le plus ordinairement aux observations cou
parties essentielles sont (fig. 146) :

1° Un prisme en flint lourd, d'un angle de 60°, fixé ver
au centre d'une plate-forme circulaire horizontale.

2° Un collimateur horizontal C portant à son extrémité la
gnée du prisme
verticale que
élargir ou rétr
lonté au moyen
Il représente u
dont l'oculaire
placé par la fer
rection est telle,
mière émise par
lumineuse placé
vant de la fente
tomber sur la
prisme sous fo
faisceau vertical
parallèles et so
de déviation min

Fig. 146. — Spectroscope.

3° Une lunett
mique B, mobi
du centre du dis
nie d'un oculaire grossissant environ huit fois avec un fil de c
sert à observer les rayons réfractés et dispersés par le prisme.

4° Un troisième tube collimateur D porte à son extrémité ex
échelle divisée horizontale qui se réfléchit sur la face d'émer
prisme et dont l'image vient se superposer à celle du sp

nature du micromètre se meut horizontalement et possède un tirage pour la mise au point. Pendant les observations, le micromètre est éclairé au moyen d'une bougie ou d'un bec de gaz disposé pour l'éclairage.

Les trois axes des lunettes concourant au centre du disque, il en résulte que, pour un instrument donné, les mêmes portions du spectre coïncideront toujours avec les mêmes divisions de l'échelle.

Un tambour noirci à l'intérieur, avec trois orifices circulaires correspondant aux objectifs des trois lunettes, recouvre le prisme et atténue l'influence de la lumière étrangère. Pour des observations délicates il convient de se placer dans une chambre obscure et de disposer au-dessus du prisme et des lunettes une enveloppe en toile cirée.

Fig. 147. — Spectroscope à six prismes, vu d'en haut.

Si les observations nécessitent une dispersion plus forte que celle donnée par un seul prisme, on fait successivement passer la lumière à travers deux, trois ou un plus grand nombre de prismes. L'élargissement du spectre ne s'obtient qu'aux dépens de l'intensité de la lumière; aussi l'emploi de spectroscope à plusieurs prismes (fig. 147) est-il limité à l'observation de sources lumineuses puissantes. On a aussi construit des appareils spectroscopiques à vision directe dans lesquels la fente, le système réfringent et la lunette se trouvent dans un même tube cylindrique.

II. *Examen de la lumière émise par les gaz simples.* — Un procédé très-simple et très-commode pour porter un gaz ou une vapeur à l'incandescence lumineuse est fondé sur l'emploi de l'étincelle électrique éclatant à travers le gaz ou la vapeur. On fait usage de l'étincelle d'induction d'une bobine de Ruhmkorff, avec ou sans condensateur, ou de celle d'une machine de Holtz.

Plücker a imaginé un système spécial de tubes (fig. 148) pour l'étude des spectres des gaz. Le tube de Plücker se compose de deux tubes de verre de 5 à 10 millimètres de diamètre et de 2 à 3 centimètres de long, reliés entre eux par l'intermédiaire d'un tube semi-capillaire droit ou courbé à angle plus ou moins obtus, suivant les conditions de l'observation. Les extrémités libres des tubes larges portent des fils de platine soudés, assez forts, dont une partie débouche dans le tube et dont l'autre fait *saillie au dehors*. Une tubulure latérale permet

de mettre l'appareil en communication avec une machine pneumatique à mercure, d'y faire le vide et d'introduire le gaz sur lequel on veut opérer, sous une pression déterminée; on ferme ensuite cette tubulure à la lampe. Une fois préparé, le même tube peut servir indéfiniment. Lorsqu'on met les deux fils de platine en communication avec les pôles d'une bobine assez forte, la portion rétrécie devient lumineuse et offre l'apparence d'une ligne de feu continue. Il suffit de la placer au devant de la fente du spectroscope pour trouver les raies ou les bandes caractéristiques.

Fig. 148. — Tube de Plücker.

M. Salet a simplifié la construction des tubes de Plücker en remplaçant les fils soudés par des gaînes métalliques en feuille de clinquant,

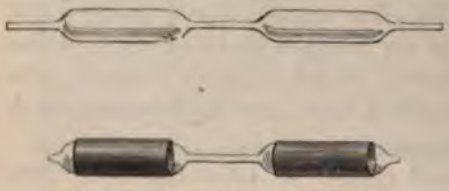


Fig. 149. — Tubes à gaînes de M. Salet.

Fig. 150. — Tube à gaînes de M. Salet pour les vapeurs à températures élevées.

enveloppant extérieurement les parties renflées de l'appareil. Ces gaînes communiquent avec les pôles de la bobine (fig. 149 et 150).

Un autre dispositif également dû à M. Salet (fig. 151) permet l'observation des spectres de l'étincelle éclatant dans un gaz donné. A l'extrémité ouverte d'un gros tube de verre fermé par un bout, de 1,5 à 2 cen-

le diamètre sur 20 centimètres de longueur, sont fixés, au
n bouchon convenablement percé :
x tubes étroits concentriques qui laissent passer les fils en
n entre lesquels doit éclater l'étincelle.
ube recourbé muni d'un robinet, que l'on met en commun-
e une machine pneumatique à mercure
le vide dans l'appareil et y introduire
s une pression déterminée.
x tubes concentriques pénètrent inéga-
in dans le gros tube; ils servent à iso-
ux fils métalliques. Ces fils ont de 1 à
mètres de diamètre; ils se recourbent
que leurs extrémités sont en regard dans
gros tube, à une distance convenable,
timètres. On obtient ainsi dans le gaz
ent raréfié un trait de feu linéaire, droit
nvenable pour l'observation des raies
surtout dans la portion moyenne. Les
s supérieures des tubes concentriques
ont soudées aux fils d'aluminium.
pparences spectrales diffèrent notable-
vant que l'on emploie le gaz à des pres-
s ou moins fortes. L'intervention d'un
teur ou la substitution d'une machine
à la bobine modifient également les phé-
.

Fig. 151. — Tube de M. Salet pour l'observation des spectres des gaz.

riant ces conditions, on obtient soit des
de bandes, *spectres primaires*, formés
bandes lumineuses séparées par des
ombres, soit des spectres de raies, *spectres secondaires*, com-
raies brillantes très-minces, séparées par des espaces obscurs.
ec la vapeur de soufre (fig. 150) et l'étincelle d'induction, il se
e dans le tube capillaire une belle lumière bleu tendre que le
décompose en bandes régulières. Dans ce cas il est nécessaire de
et l'emploi des tubes à gaînes devient particulièrement avanta-
faisant usage d'une forte bobine munie d'un condensateur, on
ait de feu devenir filiforme, verdâtre; en même temps le spectre
otalement d'aspect. Au lieu de bandes, on voit des traits déliés
ts. Sous l'influence de fortes décharges et d'une augmenta-
ression du gaz, les raies des spectres secondaires s'élargissent
nt même par se réunir en un spectre continu.
*amen spectroscopique des solides.* — Lorsque la substance

champ spectral. Pour des corps peu volatils, on emploie de préférence des fils fins de $0^{mm},2$ à $0^{mm},4$ de diamètre qui s'échauffent plus que les gros; enfin l'extrémité du fil doit être entretenue très-propre : pour

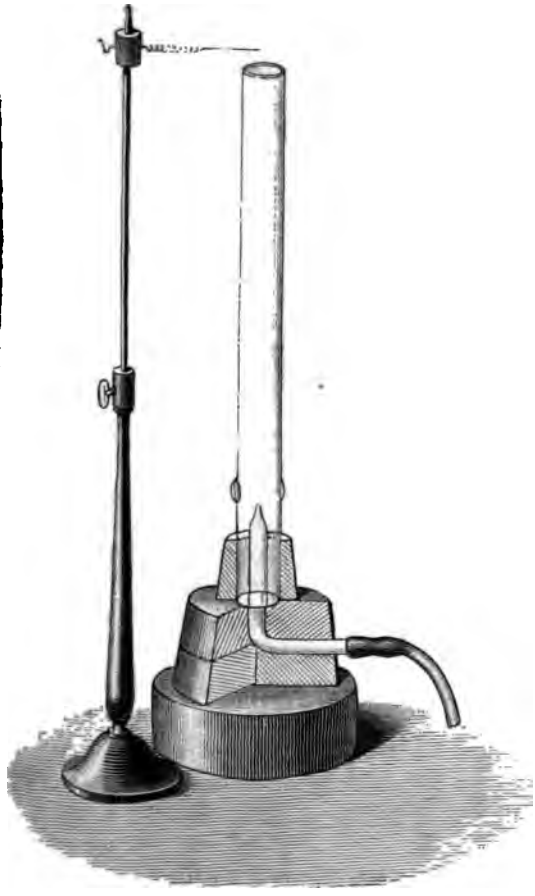


Fig. 153. — Bec de M. Lecoq de Boisbaudran pour la spectroscopie.

Fig. 154. — Support pour les observations spectroscopiques.

cela, on le lave à l'acide chlorhydrique, on le plonge dans du bisulfate de potasse fondu et au besoin on en coupe la partie altérée trop profondément.

Il n'est nullement nécessaire d'employer l'élément isolé de toute combinaison; une semblable condition restreindrait beaucoup les applications de la spectroscopie. Généralement les combinaisons métalliques donnent, lorsqu'on les volatilise dans une flamme, les raies caractéristiques du métal. On peut s'en convaincre par la comparaison des spec-

tres obtenus dans la flamme avec un composé volatil et par l'étincelle éclatant entre deux pôles métalliques. La constance de certaines raies dans les spectres des diverses combinaisons d'un même métal prouve évidemment que celui-ci a une action propre sur la lumière émise, c'est-à-dire une action indépendante des principes qui l'accompagnent dans la combinaison. Nous verrons cependant que certaines raies n'appartiennent à aucun des éléments constitutifs et sont, par conséquent, caractéristiques de la combinaison elle-même.

Comme conséquence de ces observations résulte la possibilité de faire les expériences et les explorations spectroscopiques en employant les composés les plus volatils et les plus faciles à purifier.

3° Au lieu de porter dans la flamme un fil de platine imprégné d'une solution du corps ou saupoudré de matières sèches, M. Lecoq de Boisbaudran fait éclater l'étincelle d'induction à la surface d'une solution concentrée du corps ou à la surface de la substance maintenue en fusion dans une nacelle de platine. Il emploie, à cet effet, un tube vertical en verre mince de 5 millimètres à 1 centim. 5 de diamètre et de 4 à 5 centimètres de hauteur, fermé par en bas (fig. 155). Par le fond pénètre un fil de platine soudé dans le verre de un tiers à un demi-millimètre de diamètre, recourbé intérieurement en boucle, de façon à mieux transmettre le courant. Ce tube est maintenu au moyen d'un morceau de liège sur un support. On y introduit quelques gouttes de la substance à examiner de manière à recouvrir entièrement la boucle. Un fil de platine de 1 millimètre de diamètre, recourbé et fixé à un autre support à potence, amène le courant au-dessus du liquide. Grâce à cette disposition, on est maître de placer les étincelles près de la fente du collimateur et d'obtenir une vive lumière.

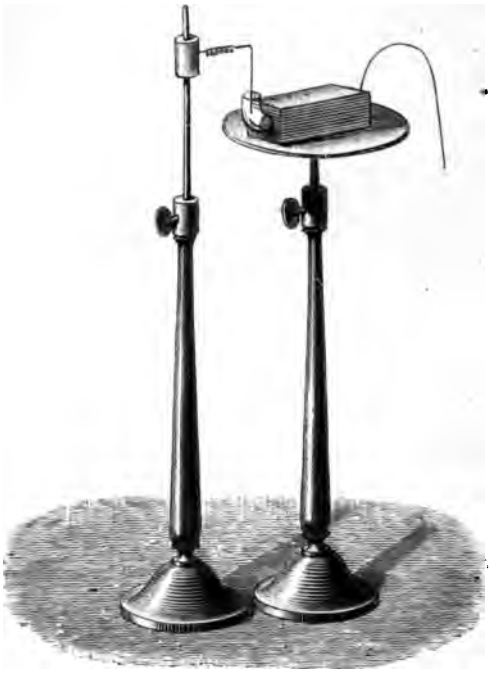
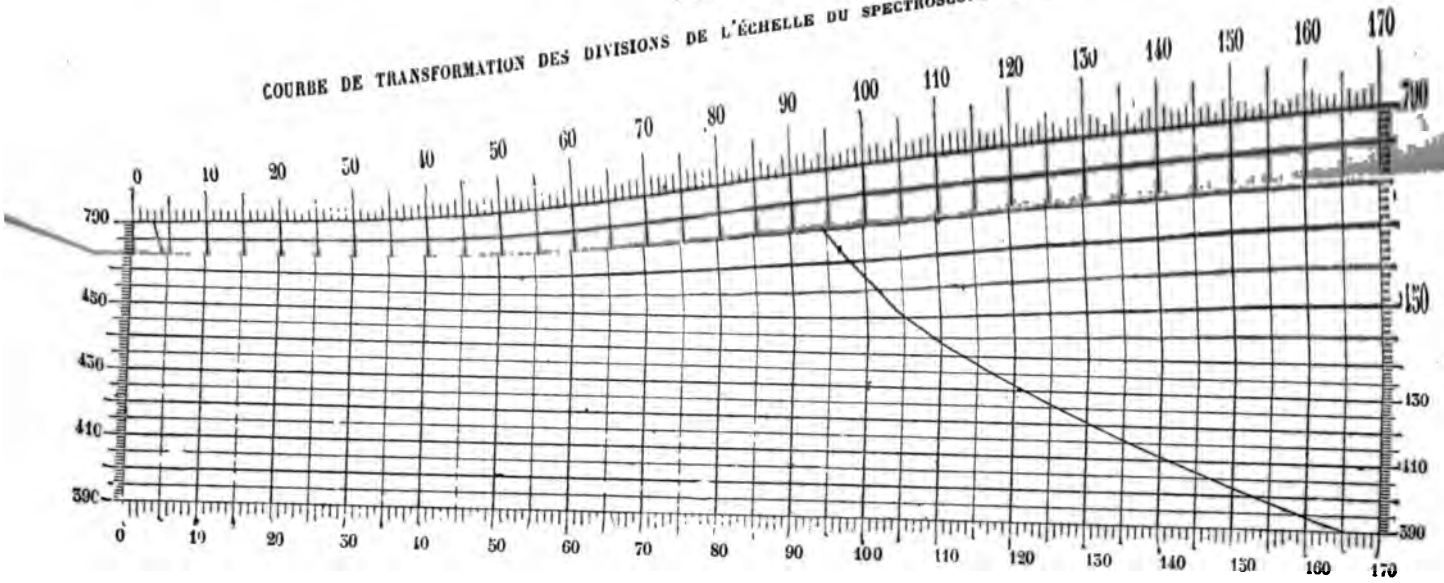


Fig. 155. — Appareil de M. Lecoq de Boisbaudran pour les spectres par l'étincelle.

PLANCHE I

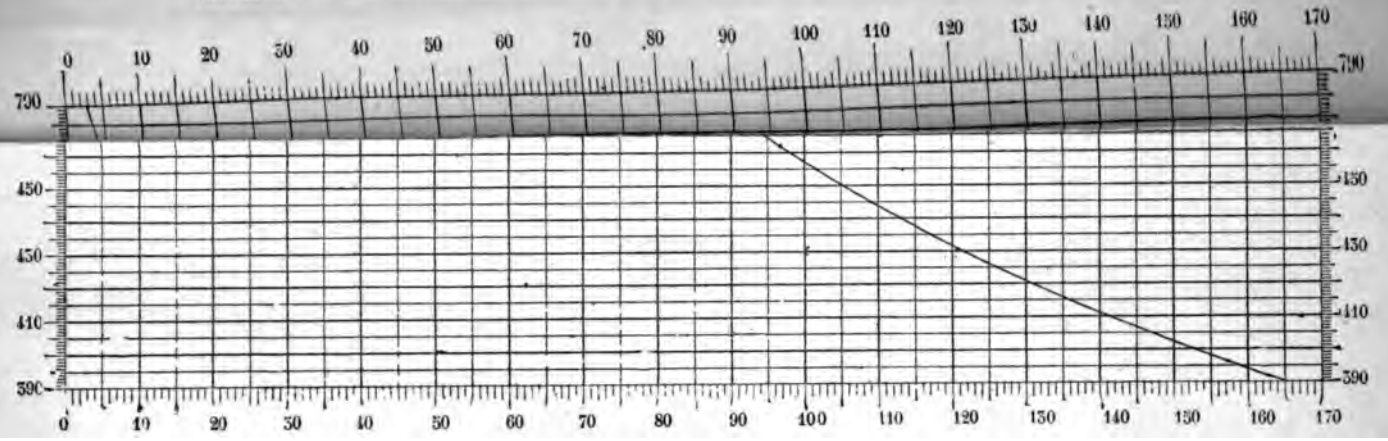
COURBE DE TRANSFORMATION DES DIVISIONS DE L'ÉCHELLE DU SPECTROSCOPE EN LONGUEURS D'ONDE




*Chimie générale*, t. I. p. 283.

## PLANCHE I

COURBE DE TRANSFORMATION DES DIVISIONS DE L'ÉCHELLE DU SPECTROSCOPE EN LONGUEURS D'ONDE




*Chimie générale*, t. I. p. 286.

NEW YORK
C LIBRARY

LENOX AND
FOUNDATIONS

THE
PUBL
AF
TILDEN

r, l'argent, le platine, le palladium, le mercure, le cuivre, le fer, mb, l'iridium (?), sont dans le même cas.

potassium et l'étain appartiennent au système tétragonal.

soufre octaédrique et le gallium appartiennent au système rhom- (orthorhombique).

soufre prismatique cristallise dans le système monosymétrique.

arsenic, l'antimoine, le bismuth, le tellure, le zinc, le magnésium, rbone graphite, rentrent dans le système hexagonal.

### Malléabilité. — Ductilité. — Ténacité.

*alléabilité.* — Quelques corps simples solides sont cassants et sus- bles de se briser facilement par le choc. Tels sont : le soufre, le ium, le tellure, l'iode, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sili- , le bore, le carbone, le phosphore rouge. En négligeant ceux qui t été obtenus qu'en poudre, on peut dire que les autres sont tous ou moins susceptibles de céder à la pression du laminoir, en ndant en lames ou en feuilles. On donne à cette propriété le nom de *léabilité.* Nous la retrouvons, à quelques exceptions près, chez les s doués de l'éclat métallique, tandis qu'elle manque chez les corps métalliques, excepté le phosphore, qui devient malléable au-dessus + 10°.

n corps malléable soumis à l'action d'une forte pression ou de chocs tés éprouve, tout en s'étendant, une modification dans ses propriétés; ensité change et augmente généralement; en même temps il perd sa lléabilité, en devenant de plus en plus aigre et cassant. On dit alors le corps est *écroui.* Pour faire disparaître les effets de l'écrouissage, uffit de chauffer, de recuire la substance altérée à une température z élevée, mais inférieure au point de fusion et de l'abandonner à un oidissement lent. L'action de la chaleur détruit l'effet du travail in- e dont l'écrouissage est le symptôme.

Voici l'ordre de malléabilité des principaux métaux pour lesquels cette priété offre quelque intérêt pratique : *or, argent, aluminium, vre, étain, platine, plomb, zinc, fer, nickel.*

La *ductilité,* ou faculté de pouvoir être étiré en fils, est une propriété elle de la malléabilité. Cependant, comme, pour étirer une substance filière, il est nécessaire d'exercer une traction, la ténuité plus ou ins grande des fils qu'il est possible d'atteindre dépend encore d'un teur spécial, de la résistance à la rupture ou de la ténacité. Il suit là que l'ordre de ductilité ne se confond pas avec celui de malléabilité. Voici l'ordre de ductilité des principaux métaux : *or, argent, pla- e, aluminium, fer, cuivre, zinc, étain, plomb.*

on exprime la dureté de l'arsenic par 3.5, on veut dire qu'il raye le spath d'Islande n° 3 et est rayé par la chaux fluatée n° 4.

Le caractère de la dureté a de l'importance en minéralogie, pour la détermination d'une espèce minérale.

ORDRE DE DURETÉ DES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS.

| | |
|---|---|
| Carbone diamant. | |
| Bore adamantin[1]. | |
| Silicium cristallisé et chrome. | Rayent le verre. |
| Fer, nickel, cobalt, antimoine, arsenic, zinc. | Sont rayés par le verre, rayent le spath d'Islande. |
| Palladium. | Sont rayés par le carbonate de chaux |
| Platine. | |
| Cuivre. | |
| Or. | |
| Argent. | |
| Bismuth. | |
| Cadmium. | |
| Étain. | |
| Soufre. | |
| Plomb. | Sont rayés à l'ongle. |
| Phosphore. | |
| Potassium. | |
| Sodium. | |
| Rubidium. | |

## Conductibilité calorifique et électrique.

Les *conductibilités pour la chaleur et pour l'électricité* ne s'observent qu'avec les éléments à éclat métallique et font défaut chez les autres. Les premiers possèdent tous à des degrés variables la faculté de transmettre la chaleur et l'électricité à travers leur substance. On apprécie ces conductibilités par des nombres, en prenant comme unité la conductibilité du corps le mieux doué.

ORDRE DE CONDUCTIBILITÉ POUR LA CHALEUR DES PRINCIPAUX CORPS MÉTALLIQUES.

| | |
|---|---|
| Argent | 1000 |
| Cuivre | 736 |
| Or | 532 |
| Zinc | 193 |
| Étain | 145 |
| Fer | 119 |
| Plomb | 85 |
| Platine | 84 |
| Bismuth | 18 |

1. Le bore adamantin n'est jamais pur et renferme du carbone et de l'aluminium. On ne peut donc pas déduire de ses propriétés celles du bore cristallisé pur.

ORDRE DE CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE (MATTHIESSEN).

| | |
|---|---|
| Argent | 1000,0 |
| Cuivre écroui | 999,5 |
| — recuit | 1022,0 |
| Or écroui | 779,6 |
| — recuit | 793,3 |
| Aluminium recuit | 560,6 |
| Magnésium recuit | 411,7 |
| Sodium | 405,2 |
| Zinc | 290,2 |
| Cadmium | 237,2 |
| Potassium | 226,2 |
| Calcium | 221,4 |
| Lithium | 190,0 |
| Palladium | 184,4 |
| Platine | 180,5 |
| Cobalt | 172,2 |
| Fer | 168,1 |
| Nickel | 131,1 |
| Étain | 123,6 |
| Thallium | 91,6 |
| Plomb | 83,2 |
| Arsenic | 47,6 |
| Antimoine | 46,2 |
| Mercure | 16,3 |
| Bismuth | 12,3 |

Nous renvoyons aux ouvrages de physique pour la description des moyens de mesure servant à établir ces rapports de conductibilité.

## Dilatabilité.

DILATATION LINÉAIRE DES SOLIDES.

| | Coefficient. |
|---|---|
| Fer doux | 0,000012204 |
| Or | 0,000014660 |
| Cuivre | 0,000017173 |
| Argent | 0,000019097 |
| Étain | 0,000019376 |
| Plomb | 0,000028483 |
| Bismuth | 0,000013916 |
| Zinc | 0,000029416 |
| Platine | 0,000009918 |
| Palladium | 0,00001060 |

DILATATION CUBIQUE DES ÉLÉMENTS LIQUIDES.

| | |
|---|---|
| Mercure, coefficient moyen de 0° à 300° | 0,00018866 |
| Brome, coefficient moyen de 0° à 63° | 0,001102629 |

| Ordre de dilatabilité. | Ordre de compressibilité. |
|---|---|
| plomb, étain, argent, or, palladium, cuivre, platine, fer. | Plomb, étain, or, argent, zinc, palladium, platine, cuivre, fer. |

DILATATION CUBIQUE DES ÉLÉMENTS GAZEUX.

| | Coefficient. |
|---|---|
| Oxygène | 0,00367 |
| Azote | |
| Hydrogène | 0,003661 |
| Chlore | 0,003800 |

**Densité des éléments.**

Nous trouvons parmi les éléments gazeux, liquides et solides toutes les variétés de poids spécifiques, depuis les plus faibles jusqu'aux plus élevées.

L'hydrogène est le gaz le plus léger.

Le lithium est le moins dense de tous les corps solides ou liquides.

Le platine et l'iridium possèdent des densités qui ne sont atteintes ou dépassées par aucune autre substance.

Le tableau suivant donne l'ordre des densités des éléments : 1° à l'état gazeux; 2° à l'état solide ou liquide, avec les nombres correspondants.

| Noms des éléments. | Densité à l'état solide. | Densité à l'état liquide. | Densité gazeuse, celle de l'air = 1. |
|---|---|---|---|
| Lithium | 0,59 | » | » |
| Potassium | 0,86 | » | » |
| Sodium | 0,97 | » | » |
| Magnésium | 1,74 | » | » |
| Phosphore ordinaire à 10° | 1,83 | » | » |
| — rouge à 10° | 1,96 | » | » |
| Soufre prismatique | 1,97 | » | » |
| — octaédrique | 2,07 | » | » |
| Graphite | 2,2 | » | » |
| Silicium cristallisé | 2,65 | » | » |
| Bore cristallisé | 2,69 | » | » |
| Aluminium | 2,67 | » | » |
| Diamant | 3,53 | » | » |
| Sélénium rouge à 15° | 4,5 | » | » |
| Sélénium métallique à 15° | 4,80 | » | » |
| Iode à 17° | 4,95 | » | 5,54 |
| Titane | 5,30 | » | » |
| Arsenic | 5,69 | » | » |
| Antimoine à 15° | 6,72 | » | » |
| Gallium à 23° | 5,94 | » | » |
| Zinc | 7,10 | » | » |
| Étain | 7,20 | » | » |
| Fer fondu | 7,25 | » | » |
| Fer forgé | 7,79 | » | » |
| Nickel fondu | 8,57 | » | » |
| Cadmium laminé | 8,69 | » | » |
| Cuivre fondu | 8,85 | » | » |
| Bismuth | 9,82 | » | » |
| Argent fondu | 10,47 | » | » |
| Plomb à 0° | 11,37 | » | » |
| Thallium | 11,86 | » | » |
| Ruthénium cristallisé à 20° | 12,26 | » | » |

ORDRE DE CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE (MATTHIESSEN).

| | |
|---|---|
| Argent | 1000,0 |
| Cuivre écroui | 999,5 |
| — recuit | 1022,0 |
| Or écroui | 779,6 |
| — recuit | 793,3 |
| Aluminium recuit | 560,6 |
| Magnésium recuit | 411,7 |
| Sodium | 405,2 |
| Zinc | 290,2 |
| Cadmium | 237,2 |
| Potassium | 226,2 |
| Calcium | 221,4 |
| Lithium | 190,0 |
| Palladium | 184,4 |
| Platine | 180,3 |
| Cobalt | 172,2 |
| Fer | 168,1 |
| Nickel | 131,1 |
| Étain | 123,6 |
| Thallium | 91,6 |
| Plomb | 83,2 |
| Arsenic | 47,6 |
| Antimoine | 46,2 |
| Mercure | 16,3 |
| Bismuth | 12,3 |

Nous renvoyons aux ouvrages de physique pour la description moyens de mesure servant à établir ces rapports de conductibilité.

## Dilatabilité.

DILATATION LINÉAIRE DES SOLIDES.

| | Coefficient. |
|---|---|
| Fer doux | 0,000012204 |
| Or | 0,000014660 |
| Cuivre | 0,000017173 |
| Argent | 0,000019097 |
| Étain | 0,000019576 |
| Plomb | 0,000028483 |
| Bismuth | 0,000013916 |
| Zinc | 0,000029416 |
| Platine | 0,000009918 |
| Palladium | 0,00001000 |

DILATATION CUBIQUE DES ÉLÉMENTS LIQUIDES.

| | |
|---|---|
| Mercure, coefficient moyen de 0° à 300° | 0,00018866 |
| Brome, coefficient moyen de 0° à 65° | 0,001102629 |

| Ordre de dilatabilité. | Ordre de compressibilité. |
|---|---|
| inc, plomb, étain, argent, or, palladium, cuivre, platine, fer. | Plomb, étain, or, argent, zinc, palladium, platine, cuivre, fer. |

DILATATION CUBIQUE DES ÉLÉMENTS GAZEUX.

| | Coefficient. |
|---|---|
| Oxygène. . . . . | 0,00367 |
| Azote. . . . . | |
| Hydrogène. . . . . | 0,003661 |
| Chlore. . . . . | 0,003800 |

**Densité des éléments.**

ouvons parmi les éléments gazeux, liquides et solides toutes
's de poids spécifiques, depuis les plus faibles jusqu'aux plus

gène est le gaz le plus léger.
ım est le moins dense de tous les corps solides ou liquides.
ne et l'iridium possèdent des densités qui ne sont atteintes ou
par aucune autre substance.
au suivant donne l'ordre des densités des éléments : 1° à l'état
' à l'état solide ou liquide, avec les nombres correspondants.

| des éléments. | Densité à l'état solide. | Densité à l'état liquide. | Densité gazeuse, celle de l'air = 1. |
|---|---|---|---|
| . . . . . | 0,59 | » | » |
| . . . . . | 0,86 | » | » |
| . . . . . | 0,97 | » | » |
| . . . . . | 1,74 | » | » |
| linaire à 10°. . . . | 1,83 | » | » |
| ıge à 10° . . . . . | 1,96 | » | » |
| atique. . . . . | 1,97 | » | » |
| drique. . . . . | 2,07 | » | » |
| . . . . . | 2,2 | » | » |
| allisé. . . . . | 2,65 | » | » |
| é. . . . . | 2,69 | » | » |
| . . . . . | 2,67 | » | » |
| . . . . . | 3,53 | » | » |
| ge à 15°. . . . . | 4,5 | » | » |
| allique à 15° . . . | 4,80 | » | » |
| . . . . . | 4,95 | » | 5,54 |
| . . . . . | 5,30 | » | » |
| . . . . . | 5,69 | » | » |
| 15°. . . . . | 6,72 | » | » |
| ». . . . . | 5,94 | » | » |
| . . . . . | 7,10 | » | » |
| . . . . . | 7,20 | » | » |
| . . . . . | 7,25 | » | » |
| . . . . . | 7,79 | » | » |
| . . . . . | 8,57 | » | » |
| iné. . . . . | 8,69 | » | » |
| . . . . . | 8,85 | » | » |
| . . . . . | 9,82 | » | » |
| . . . . . | 10,47 | » | » |
| . . . . . | 11,37 | » | » |
| . . . . . | 11,86 | » | » |
| ıtallisé à 20°. . . . | *12,26* | » | » |

| Noms des éléments. | Densité à l'état solide. | Densité à l'état liquide. | Densité gazeuse de l'air. |
|---|---|---|---|
| Mercure à — 40°. . . . . | 14,39 | à 0° 13,596 | 6,976 |
| Tungstène. . . . . | 17,60 | » | » |
| Or fondu. . . . . | 19,26 | » | » |
| — forgé . . . . . | 19,36 | » | » |
| Platine à 0°. . . . . | 21,45 | » | » |
| Iridium à 0°. . . . . | 22,38 | » | » |
| Brome à 15°. . . . . | » | 2,99 | 5,54 |
| Oxygène. . . . . | » | 1,00 (Pictet) | 1,105 |
| Hydrogène. . . . . | » | » | 0,0[illegible] |
| Azote . . . . . | » | » | 0,9716 |
| Chlore. . . . . | » | » | 2.47 |

## CHAPITRE II

### PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ÉLÉMENTS

propriétés chimiques des corps simples comprennent tous les ments d'état allotropiques et chimiques que les éléments subis- ı provoquent, lorsqu'ils sont mis dans des conditions diverses en ce d'autres corps, simples ou composés. Nous n'envisagerons ici action mutuelle de deux éléments; nous aurons à tenir compte: ; conditions qui déterminent le phénomène chimique; 2° des dé- ıents ou des absorptions de chaleur qui l'accompagnent; 3° de la tution et des fonctions des composés résultants.

#### Conditions déterminantes.

us avons appelé *directe* toute combinaison s'effectuant par le le contact des éléments du composé, avec ou sans le concours des s physiques et quelle que soit, du reste, l'intensité de ces agents ssaires pour déterminer la réaction.

ı point de vue thermique, les combinaisons directes se partagent eux classes : 1° les combinaisons exothermiques, c'est-à-dire celles sont accompagnées de dégagement de chaleur, ou de chaleur et de ière; 2° les combinaisons endothermiques, formées avec absorption haleur.

'union de l'hydrogène, du fer, du cuivre, du soufre, du phosphore, , avec l'oxygène, de l'hydrogène ou du cuivre avec le chlore, se fait : production de chaleur et ne réclame par conséquent pas l'inter- tion d'une énergie étrangère. Il suffit, pour la provoquer, de mettre éléments en présence et de chauffer, non pour fournir une énergie s grande que celle qui est latente dans les éléments, mais unique- nt pour mettre ceux-ci dans l'état propre et favorable à la combi- ıcn.

[illegible] de la combinaison de l'azote avec l'[illegible] et de la productio[illegible] dans l'acide hypoazot[illegible] des énergies des deux élém[illegible] L'oxydation de l'azote [illegible] lorsqu'un mélange d'hydro[illegible] en présence de l'azote, on obtient non-seulem[illegible] Une partie de la ch[illegible] se porte sur l'acide hypoazotiq[illegible] c'est-à-dire en travail interne. [illegible] de l'éthylène par l'hydrogène et [illegible] de l'acétylène.

[illegible] toutes celles qui [illegible] de conditions spéciales. Suiva[illegible] nous pourrions établir un grand no[illegible] Pour le moment, il y aur[illegible] dans des détails préjugeant trop la connais[illegible] à développer dans la suite. Nous nous [illegible] les deux cas qui se présentent le plus souve[illegible]

1° Un élément est mis en présence d'un autre déjà engagé dan[illegible] avec un troisième corps. Sous cette forme, l'élément [illegible] de l'énergie : il n'y existe plus dans le[illegible] et l'on comprend que ses propriétés chim[illegible] plus ou moins profondément. Ainsi l'a[illegible] aux dépens de l'oxygène uni à l'azote et se montre tout [illegible] en présence du même corps libre et gazeux.

2° La combinaison entre deux éléments *libres* est déterminée p[illegible] présence d'un troisième corps susceptible de s'unir au composé bi[illegible] résultant de cette combinaison. Le cuivre et l'oxygène n'ont pas [illegible]tion l'un sur l'autre à la température ordinaire ; mais l'interve[illegible] d'un acide susceptible de s'unir à l'oxyde de cuivre provoque l'o[illegible]tion du métal. D'après ce qui a été dit plus haut (livre I, chapitr[illegible] les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions perm[illegible] d'expliquer et de prévoir ces influences.

Une combinaison directe exothermique ne s'effectue que rar[illegible] entre deux éléments par l'effet du simple contact des corps. Gén[illegible]ment, les particules élémentaires hétérogènes doivent, en outre [illegible] mises dans un état spécial. Cette question est une des plus obscu[illegible] les moins étudiées de la chimie. On sait bien sommairement q[illegible] chaleur arrivée à un certain degré d'intensité ou la lumière son[illegible] causes déterminantes. On a pu isoler par le prisme des rayons [illegible] l'une grande réfrangibilité, *ultra-violets* ou *chimiques* comme [illegible]

appelle, qui provoquent plus spécialement les combinaisons ou les décompositions. Mais par quel mécanisme mystérieux agissent-ils? C'est ce que nous ignorons absolument. La chaleur et la lumière sont des états vibratoires de la matière et de l'éther; on peut supposer que leur influence consiste à déterminer dans les dernières particules des corps des mouvements spéciaux qui les placent dans des conditions propres à leur action mutuelle, et favorisent ces changements dus à une perte ou un à gain subit d'énergie.

Nous savons aussi que la chaleur agit dans deux sens inverses, selon son degré d'intensité (dissociation); on observe même à cet égard des alternatives périodiques très-remarquables. Ainsi MM. Troost et Hautefeuille ont montré que certains composés qui se dissocient ou se décomposent à une certaine température peuvent se reformer à une température plus élevée. En soumettant l'acide sélénhydrique à l'action de la chaleur, on constate que la quantité de gaz décomposée croît avec la température de 150 à 270°; elle décroît ensuite et passe par un minimum vers 520°, température à partir de laquelle elle croît de nouveau d'une manière continue. Le composé de sélénium et d'hydrogène offre donc un maximum de stabilité qui correspond à un maximum de température envisagé comme cause déterminante. Il en est de même du chlorure de platine, qui se détruit au-dessus de 250° et se reforme au rouge blanc.

Ces faits singuliers établissent que dans certains cas la chaleur n'agit pas uniquement par l'énergie qu'elle apporte. Les exemples suivants prouvent l'intervention d'autres facteurs que la chaleur comme conditions déterminantes d'une réaction directe. Des étincelles électriques de même longueur, de même force, éclatant dans un même mélange d'hydrogène et d'oxygène, composé d'après certaines proportions (9/10 d'oxygène, 1/10 d'hydrogène), mélange soumis à la même pression, fera tantôt détoner et tantôt restera sans effet, suivant la longueur du tube qui renferme le gaz. Un mélange à volumes égaux d'hydrogène protocarboné et d'oxygène s'enflamme et détone dans toute sa masse sous l'influence de l'étincelle; si l'on abaisse la quantité d'oxygène de quelques centièmes seulement (46 volumes d'oxygène pour 54 de gaz hydrogène protocarboné), l'étincelle la plus forte ne produira plus qu'une combustion limitée au point de contact direct et impropre à se propager. On sait depuis longtemps que l'oxygène pur à la pression d'une atmosphère est sans action à froid sur le phosphore, tandis qu'à une pression moindre il s'unit à cet élément.

Nous citons ces divers faits pour montrer combien il reste encore à chercher dans cette voie, qui est à peine frayée. C'est une étude complète à faire, dans laquelle, si elle doit être fructueuse, des approxi-

mations grossières ne suffiront pas, mais il faudra rechercher avec tous les facteurs qui sont de nature à influer et déterminer dans sens et suivant quelles lois ils agissent.

Des travaux très-remarquables ont déjà été exécutés dans cette tion pour étudier l'action chimique de la lumière ; nous citerons culièrement ceux de MM. Favre et Silbermann (*Annales de Chim de Physique*, (3), t. XXXVII, p. 500), et ceux de MM. Bunse Roscoe (*Annales de Poggendorff*, t. C, p. 43 et 481 ; t. CI, p. t. CVIII, p. 193).

Ces recherches ont plus particulièrement porté sur une combin exothermique entre deux éléments, chlore et hydrogène, provoquée les vibrations lumineuses.

Favre et Silbermann ont cherché à déterminer l'énergie d'action diverses couleurs du spectre solaire au moyen d'un procédé relati ment très-simple. Cinquante petites éprouvettes remplies d'un mélan à volumes égaux de chlore et d'hydrogène étaient maintenues verti lement l'une à côté de l'autre, contre l'une des parois d'une long auge en verre contenant un peu d'eau salée. Cette auge était soum dans toute son étendue à l'action d'un spectre pur, projeté horizontal ment. Chaque éprouvette se trouvait entièrement couverte par une se couleur et sous l'influence d'une action chimique non complexe. Cet action ou son intensité était mesurée par l'ascension du liquide da l'intérieur de l'éprouvette. Comme toutes les éprouvettes, d'abord re plies et mises en place dans l'obscurité, avaient été ensuite exposées au même moment à la lumière du spectre, il s'ensuivait que le changement de niveau du liquide dans chaque tube indiquait à chaque instant l'action relative des divers rayons pendant le même temps et dans les mêmes circonstances. La courbe des intensités se traçait d'elle même en réunissant les niveaux des colonnes liquides dans les éprouvettes et en les rapportant à la position de la couleur correspondante dans le spectre (fig. 157). Cette courbe présente toujours un maximum correspondant à une des régions du spectre ; mais la forme de la courbe, l'intensité relative des actions chimiques d'une même région, ainsi que la position de ce maximum, varient avec l'instant de la journée et aussi avec l'état du ciel. Ainsi, pour la courbe du matin, on trouve que le maximum tend vers la raie H ; pour les courbes du milieu du jour ou du jour entier, il tend vers la raie G ; la courbe du soir a son maximum tendant vers la raie F. A durée égale d'insolation, l'ordonnée maximum du matin a une hauteur plus que double de celle du soir. Ces variations du maximum peuvent être attribuées à l'absorption plus ou moins grande des radiations actives du spectre par les vapeurs aqueuses de l'atmosphère.

Les expériences de MM. Bunsen et Roscoe ont été faites dans des conditions supérieures de sensibilité. Ayant remarqué, en effet, que la présence d'une très-petite quantité de gaz étranger ou qu'un léger excès de l'un des deux éléments actifs influaient notablement sur l'impressionabilité à l'action de la lumière, ces deux savants ont fait usage d'un mélange de chlore et d'hydrogène exactement à volumes égaux et exempt de tout autre produit. On arrive à ce résultat par l'électrolyse d'une solution d'acide chlorhydrique d'une densité égale à 1,148, contenant environ 30 p. 100 d'acide anhydre, et en laissant les gaz mis en liberté

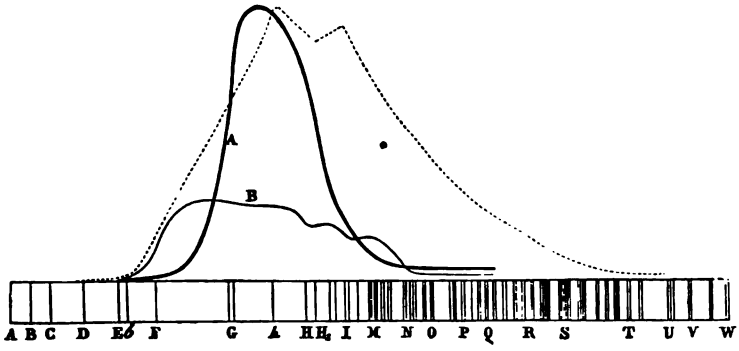



Fig. 157. — Courbes des intensités d'action chimique des couleurs du spectre solaire d'après Favre, Silbermann, Bunsen et Roscoe.
(La ligne ponctuée se rapporte aux expériences de Bunsen et Roscoe.)

se perdre pendant un temps suffisamment long pour que le liquide électrolysé soit entièrement saturé de chlore et d'hydrogène. Un mélange ainsi obtenu se conserve dans l'obscurité à la température ordinaire, pendant au moins vingt-quatre heures, sans qu'il s'y manifeste la moindre apparence de combinaison, mais il est assez impressionnable pour détoner sous l'influence de la faible lumière du crépuscule. Comme électrodes on employait des lames en charbon de cornues fixées à l'extrémité de fils de platine recouverts d'un émail vitreux, les charbons étant constamment couverts de liquide. Le gaz fourni par l'électrolyse (fig. 158) se dégageait dans une éprouvette communiquant par la partie supérieure avec un tube laveur que suivait un tube horizontal terminé par un robinet en verre. Dans ce robinet s'engageait un autre tube de verre recourbé comme l'indique la figure 159, et présentant en *c* un renflement d'environ 7 centimètres cubes de capacité, à moitié rempli d'eau. Ce tube était suivi d'un tube horizontal assez long *b* fixé sur une échelle graduée et terminé par un renflement *a* où se trouvait un peu d'eau. Le renflement *a* communiquait enfin par un tube en caoutchouc vulcanisé avec un vase condenseur plein de charbon de bois

et d'hydrate de potasse. C'est dans le renflement *c* que le gaz était soumis à l'action de la lumière, et afin de limiter cette action au gaz sans qu'elle s'étendît à l'eau chlorée contenue dans le renflement, toute la partie occupée par l'eau était enduite extérieurement de noir de fumée.

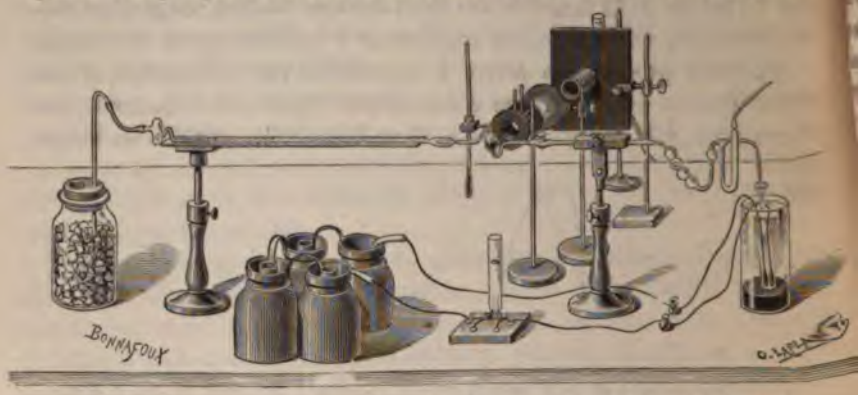



Fig. 158. — Appareil de MM. Bunsen et Roscoe pour étudier l'action chimique de la lumière.

Pour faire une expérience, on laissait d'abord circuler le gaz pendant plusieurs jours dans l'appareil, de manière à saturer complètement l'eau qui en occupait les diverses parties; puis on fermait le robinet, on notait la division du tube *b* où s'arrêtait la colonne

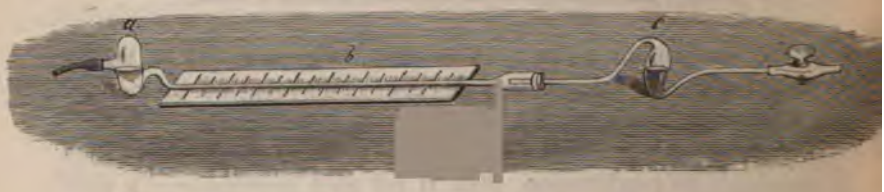



Fig. 159. — Détail de l'appareil de MM. Bunsen et Roscoe.

d'eau provenant du renflement *a*, et on faisait agir la lumière. Lorsque l'expérience était terminée, le déplacement de la colonne d'eau dans le tube *b* faisait connaître la quantité du mélange qui, sous l'influence de la lumière, s'était transformée en acide chlorhydrique et dissoute dans l'eau du renflement *c*.

Bunsen et Roscoe ont employé dans leurs expériences la lumière d'un bec de gaz concentrée sur le vase *c* au moyen d'une lentille et dépouillée de la plus grande partie de ses rayons calorifiques par son passage à travers une couche d'eau de quelques centimètres d'épaisseur; ils ont également étudié l'influence des diverses parties du spectre.

Quelque constante que soit la source de lumière employée, on ob-

ijours que son action est d'abord lente, qu'elle s'accélère peu à · atteindre au bout de quelques minutes un maximum, à partir lle reste invariable. Il est donc indispensable de ne commencer res que lorsque le maximum est atteint. On note alors de mi- minute la proportion de gaz combinée et on prend la moyenne rvations.

ésultats suivants de deux expériences feront comprendre la du développement de l'action chimique. L'expérience n° 1 a avec la lumière diffuse empruntée au zénith d'un ciel sans pendant le jour; la seconde a été faite avec de la lumière lle.

| pe de l'observation en minutes. | Volumes des gaz combinés, en une minute, exprimés en divisions de l'échelle graduée. | |
|---|---|---|
| | N° 1. | N° 2. |
| 1. | 0,0 | 4,13 |
| 2. | 0,0 | 10,42 |
| 3. | 0,0 | 10,42 |
| 4. | 0,21 | 13,53 |
| 5. | 0,60 | 11,07 |
| 6. | 1,01 | 10,83 |
| 7. | 0,41 | 15,63 |
| 8. | 1,61 | 14,37 |
| 9. | 1,70 | 20,24 |
| 10. | 2,73 | 25,30 |
| 11. | 3,43 | 26,44 |
| 12. | 6,34 | 45,74 |
| 13. | 7,67 | 53,00 |
| 14 | l'action | 55,06 |
| 15 | devient | 53,00 |
| 16 | constante | 50,00 |
| | | L'action devient constante. |

n donne le nom d'*induction photochimique* à l'acte par lequel la tance à la combinaison est diminuée et l'aptitude augmentée. La ie nécessaire soit à l'apparition première, soit au développement plet de l'induction chimique est très-variable suivant les circon- nces. Celles qui influent le plus sur cette durée sont :

1° La masse du gaz. L'induction chimique est d'autant plus lente que colonne gazeuse soumise à l'action de la lumière est plus longue; la mière n'agit en effet que sur les premières couches de gaz qu'elle verse.

2° L'intensité de la lumière, qui en augmentant tend à diminuer la rée de la période d'induction. La durée comprise entre le commence- ent de l'induction photochimique et son maximum diminue quand ntensité de la lumière augmente, mais moins rapidement que l'augmen- tion d'intensité. L'accroissement successif de l'induction n'est pas

uniforme et présente un maximum de rapidité avant l'instant où le maximum d'induction est atteint.

3° La présence d'un excès de chlore, ou d'hydrogène, ou d'un gaz étranger quelconque, retarde la combinaison sous l'influence de la lumière. Il suffit d'un excès de $\frac{5}{1000}$ d'hydrogène en volume pour diminuer le maximum de l'induction photochimique dans le rapport de 100 à 37,5 ; $\frac{5}{1000}$ d'oxygène l'abaissent de 100 à 9,7 et $\frac{15}{1000}$ de 100 à 2,7; $\frac{10}{1000}$ de chlore en plus ne le réduisent que de 100 à 60,2 ; $\frac{75}{1000}$ l'abaissent à 50,3, et $\frac{100}{1000}$ à 41,2.

La présence d'un gaz étranger dans le mélange explosif de chlore et d'hydrogène exerce encore une autre influence que celle qui vient d'être signalée. Le mélange pur, abandonné à lui-même dans l'obscurité, n'éprouve aucune espèce de changement. Mais s'il contient une trace de gaz étranger trop faible pour exercer une influence sur la grandeur du maximum de l'induction, et si on le laisse quelque temps dans l'obscurité, il acquiert la propriété d'arriver beaucoup plus vite au maximum d'induction que le mélange absolument pur. Quelques billionièmes d'air atmosphérique suffisent pour déterminer cet effet.

Le pouvoir éclairant de la flamme du gaz est presque entièrement dû aux particules de charbon qu'elle contient par suite de sa combustion incomplète, et qui elles-mêmes viennent uniquement du gaz oléfiant et du butylène[1]. Si l'on mêle au gaz une quantité d'oxygène voisine de celle qui est nécessaire pour constituer un mélange explosif, la combustion est complète, mais la flamme n'a plus d'éclat, et dans ce cas son pouvoir chimique disparaît entièrement.

La coloration de la flamme due à une minime quantité de matières étrangères exerce aussi une grande influence sur son pouvoir chimique. La flamme rouge des chlorures de strontium ou de lithium, la flamme jaune du chlorure de sodium, la flamme verte du chlorure de baryum n'émettent pas plus de rayons chimiques que la flamme d'une combustion complète. Au contraire, la flamme verte et brillante du chlorure de cuivre et la flamme terne du chlorure d'antimoine sont plus riches en rayons chimiques que la flamme ordinaire du gaz.

Si l'on arrête tout d'un coup l'action de la lumière sur le mélange

1. Composition du gaz de l'éclairage employé par Bunsen et Roscoe :

| | |
|---|---|
| Hydrogène | 41,42 |
| Hydrogène protocarboné | 30,49 |
| Oxyde de carbone | 5,97 |
| Éthylène | 4,57 |
| Butylène | 3,25 |
| Azote | 5,10 |
| Acide carbonique | 0,20 |
| | 100,00 |

x, la diminution de volume éprouvée par le mélange persiste e quelques secondes, et d'autant plus longtemps que la lumière nte a été plus intense ; cet effet n'est dû qu'à la contraction résul- la refroidissement du gaz, lorsque l'action chimique cesse.

s expériences de MM. Bunsen et Roscoe concernant l'action des s du spectre ont conduit à une confirmation et à une extension résultats obtenus par Favre et Silbermann. L'action photochimique diverses parties du spectre solaire obtenue par un ciel pur et sans s, avec un prisme en quartz, présente, en allant du rouge au vio- plusieurs maxima, dont le plus grand est placé entre G et H et le re près de I. L'influence décroît plus régulièrement et plus rapi- t lorsqu'on se rapproche de l'extrémité rouge que quand on va té du violet.

chimiste américain, M. Draper, avait annoncé que le chlore exposé à l'influence de la lumière acquiert des propriétés spéciales et une té chimique plus grande : mélangé, après une insolation préalable, l'hydrogène, il serait, d'après Draper, susceptible de s'unir à ce , même dans l'obscurité.

Les expériences calorimétriques de Favre et Silbermann semblaient firmer ce résultat; ils avaient trouvé que le chlore insolé dégage s de chaleur avec la potasse que le chlore non insolé (478,85 calories lieu de 439,70, pour 1 gramme de chlore), en contact avec une ne solution concentrée de potasse. On avait aussi cru remarquer e le chlore insolé a une tendance plus prononcée à former du chlo- de potasse dans les solutions étendues.

Selon Bunsen et Roscoe, au contraire, l'accroissement d'affinité due l'action de la lumière disparaît très-promptement dans l'obscurité, ce réduit à néant l'hypothèse de deux modifications allotropiques du lore. Il est probable que les expériences de Draper ont été faites avec chlore humide, qui peut donner naissance à de l'acide hypochloreux s l'influence de la lumière. La présence de cette combinaison éner- quement oxydante suffirait pour expliquer les particularités observées.

Dans les réactions directes endothermiques, le concours de la chaleur, la lumière ou de l'électricité est défini, sous une de ses faces au moins, par l'apport d'énergie ajouté aux éléments pendant la combinai- son. L'acide carbonique est décomposé par la lumière solaire, parce que celle-ci intervient comme source d'énergie ; mais il n'en reste pas moins un côté mystérieux, qui se révèle par l'intervention nécessaire des parties vertes des feuilles, des cellules à chlorophylle.

Le rôle de la chaleur dans les phénomènes de dissociation revient également à une addition d'énergie étrangère au système, grâce à laquelle les éléments reprennent *en partie leur* forme indépendante.

Il en est ainsi encore dans la formation directe des composés en miques sous l'influence de l'électricité ou par entraînement comm par une combinaison exothermique se produisant simultaném décharge électrique et l'effluve représentent un des moyens les pl sants pour provoquer des combinaisons avec absorption d'énergi

Sous l'influence de l'étincelle ou de la décharge lumineuse b on combine l'azote à l'oxygène; on forme de l'acide hypoazotiqu l'effluve on produit des actions plus ménagées et plus délicate ainsi que l'oxygène s'unit à lui-même pour former l'ozone, c endothermique d'après les déterminations récentes de M. Berth même savant a fait voir que l'intervention de la décharge obscu voque l'union directe de l'azote avec un grand nombre de cor niques, tels que la benzine, l'essence de térébenthine, l'acétyl gaz des marais, le papier ou cellulose. On réalise encore par là thèse directe de l'ammoniaque, l'union de l'hydrogène avec carbures et avec l'oxyde de carbone (Brodie), de l'hydrogène proto avec l'acide carbonique.

Dans les expériences consistant à faire passer pendant un ass temps une série d'ét d'induction à tra gaz, l'eudiomètre deux fils de platine dans le verre peut ê placé avantageusen le dispositif de thelot représenté figure 160. Les fils tine servant d'éle passent par des tub bés ouverts aux deu et contenant du n dans la partie cou

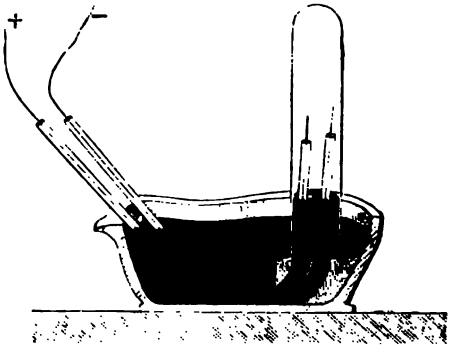


Fig. 160. — Appareil Berthelot pour l'étincelle.

Pour étudier l'action de l'effluve sur un mélange gazeux, sur seul ou sur un gaz en contact avec un corps solide ou liqui appareils imaginés par MM. de Wilde et Berthelot sont d'un usa commode.

Ils se composent de deux tubes de verre distincts : 1° un tube un bout, très-mince, élargi à sa partie inférieure et formant épro Ce tube peut offrir deux dispositifs distincts : ou bien il est en d'un liquide conducteur (acide sulfurique étendu), maintenu d réservoir de verre extérieur soudé par en bas au tube éprouve bien il est simplement entouré d'un mince ruban de platine

spirale sur sa surface extérieure et fixé avec de la gomme. Cette nière disposition convient surtout pour les tensions électriques

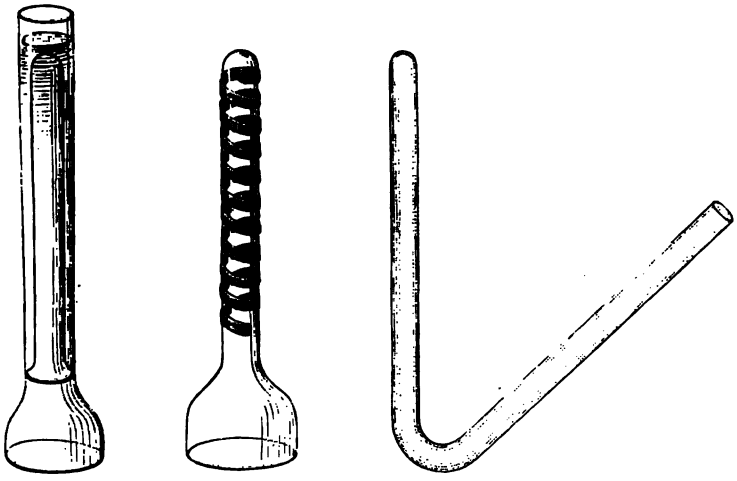


Fig. 161. Fig. 162. Fig. 163.

Fig. 161, 162 et 163. — Appareils Berthelot pour l'effluve.

oyennes ; avec les fortes tensions, il faut recourir au réservoir de verre ondé extérieurement (fig. 161 et 162) ; 2° un tube en forme de V, d'un

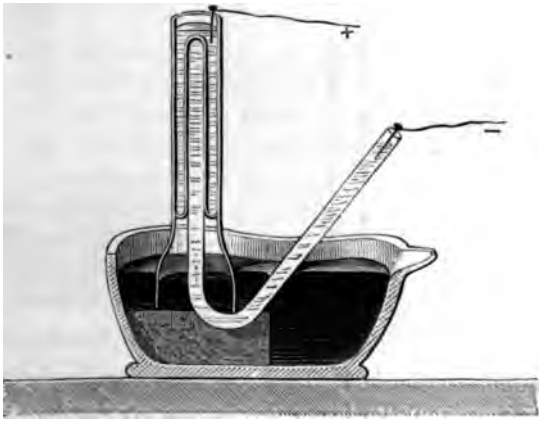



Fig. 164. — Appareil Berthelot pour l'étude de l'action de l'effluve sur les gaz.

iamètre un peu inférieur à celui de l'éprouvette, disposé de façon à ouvoir y être introduit presque à frottement ; ce tube est fermé à une ses extrémités et rempli d'acide sulfurique étendu (fig. 165).

Le tube-éprouvette étant posé sur une grande cuve à mercure on en

### Tonalité thermique.

Nous n'avons rien à ajouter aux principes de thermochimie énoncés au chapitre VI du livre I ; nous donnerons à propos de chaque groupe de combinaisons les chaleurs de formation qui s'y rapportent et les conséquences que l'on est en droit d'en tirer.

### Formes et types des composés binaires.

Que l'on prenne comme base d'une notation chimique les proportions ou poids atomiques déterminés d'après les considérations fondées sur la loi de Dulong et Petit et sur l'hypothèse d'Avogadro (livre I, chap. V) ou les anciens équivalents, on constate que les combinaisons binaires des éléments rentrent toutes dans un petit nombre de types relativement simples, dont les plus importants avaient déjà été signalés par Berzélius.

Soient A et B les poids atomiques de deux éléments quelconques ; les composés qui résultent de leur action réciproque sont représentés par une des formules suivantes :

$AB$ $AB^2$ $AB^3$ $AB^4$ $AB^5$ $AB^{6*}$ $AB^{12*}$ [1].
$A^2B$ $A^2B^2 = 2(AB)$ $A^2B^3$ $A^2B^4 = 2(AB^2)$ $A^2B^5$ $A^2B^6 = 2(AB^3)$ $A^2B^7$ $A^2B^{12*}$.
$A^3B$ $A^3B^2$ $A^3B^3 = 3(AB)$ $A^3B^4$ $A^3B^{5*}$.
$A^4B$ $A^4B^{5*}$ $A^5B^5 = 5(AB)$.

Nous n'avons pas compris dans cette liste les composés si variés du carbone avec l'hydrogène.

La réalisation de l'un de ces types de préférence aux autres, la facilité d'en obtenir un nombre plus ou moins grand avec deux éléments donnés, dépendent surtout des corps mis en présence. Ainsi le chlore et l'hydrogène ne forment qu'un seul composé : l'acide chlorhydrique HCl, appartenant au type AB. Le chlore et l'oxygène fournissent au contraire une suite très-étendue de combinaisons : $Cl^2O$, $Cl^2O^3$, $Cl^2O^4$, $Cl^2O^5$, $Cl^2O^7$, qui se rattachent à des types divers.

Avant tout, nous devons faire remarquer que deux types ne sont comparables qu'autant qu'ils sont formés d'éléments ayant deux à deux la même valeur de substitution. En prenant l'hydrogène comme unité et comme terme de comparaison, aussi bien pour les poids atomiques que pour les valeurs de substitution, nous avons trouvé des éléments, tels que le chlore, le brome, l'iode, le fluor, le potassium, le sodium, le lithium, le rubidium, le césium, l'argent, le cuivre, l'or, pour les

1. Les types les moins fréquents *sont marqués d'un astérisque.*

quels le poids atomique et l'équivalent de substitution se confondent. Ainsi 35,5 de chlore, 127 d'iode, 39,1 de potassium, 108 d'argent, prennent la place de 1 d'hydrogène. Ces éléments sont atomiquement équivalents à l'hydrogène et les uns par rapport aux autres. Pour rappeler ce fait important, on leur donne le nom d'éléments *monovalents* (monatomiques). Pour d'autres corps simples, au contraire, le poids atomique adopté d'après les principes indiqués plus haut, ne se confond pas avec l'équivalent de substitution mesuré par rapport à 1 d'hydrogène. Tantôt il est égal à deux fois l'équivalent de substitution : oxygène, soufre, sélénium, tellure, calcium, baryum, strontium, etc. D'autres fois, le poids atomique vaut trois fois l'équivalent de substitution : azote, phosphore, arsenic, antimoine, bismuth, bore, etc. Ou bien encore le poids atomique est égal à quatre fois l'équivalent de substitution : carbone, silicium, titane, étain, et ainsi de suite. On distingue ces divers cas en se servant des expressions : poids atomiques *bivalents*, *trivalents*, *quadrivalents*, etc.

Considérons maintenant les formules

$$Cl_{,}H_{,}\ (1),\quad Cl^{2}_{,}O_{,,}\ (2),\quad Cl^{3}_{,}Ph_{,,,}\ (3),\quad Cl^{4}_{,}\dot{C}_{,,,,}\ (4),$$

dans lesquelles les signes $_{,}$, $_{,,}$, $_{,,,}$, $_{,,,,}$ indiquent la valeur de substitution des atomes Cl, H, O, Ph, C, du chlore, de l'hydrogène, de l'oxygène, du phosphore et du carbone. Ces expressions ne sont comparables que si nous ramenons les symboles de l'oxygène, du phosphore et du carbone à des valeurs qui équivalent au symbole de l'hydrogène. On y arrive facilement en divisant la formule (2) par 2, la formule (3) par 3 et la formule (4) par 4, ce qui donne

$$ClH\ (1);\quad Cl\left(\frac{O_{,,}}{2}\right)\ \text{ou}\ ClO\ (2);\quad Cl\left(\frac{Ph_{,,,}}{3}\right)\ (3);\quad Cl\left(\frac{C_{,,,,}}{4}\right)\ (4).$$

Au point de vue de l'équivalence, ces expressions appartiennent donc au même type; en d'autres termes, nous pouvons toujours passer de l'un de ces corps à l'autre par voie de double échange ou de substitution.

Exemples :

$$\underset{\text{Chlorure d'argent.}}{ClAg} + \underset{\text{Iodure de potassium.}}{IK} = \underset{\text{Iodure d'argent.}}{IAg} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{ClK},$$

$$\underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\,(ClH)} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^{2}O_{,,}} = \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{2\,(ClAg)} + H^{2}O_{,,},$$

ce qui équivaut à

$$ClH + AgO = ClAg + HO.$$

$$\left\{\begin{array}{lllll} \underset{\text{Trichlorure de phosphore.}}{Ph_{,,,}Cl^3} & + \underset{\text{Eau.}}{3(H^2O_{,,})} & = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3(ClH)} & + \underset{\text{Acide phosphoreux hydraté.}}{Ph_{,,,}H^3O^3}, \\ Ph_{,,,}Cl^3 & + Ph_{,,,}H^3O_{,,}^3 & = 3(ClH) & + Ph_{,,,}^2O_{,,}^3, \end{array}\right.$$

$$2(Ph_{,,,}Cl^3) + 3(H^2O_{,,}) = 6(ClH) + Ph_{,,,}^2O_{,,}^3,$$

qui équivaut à

$$\left(\frac{Ph_{,,,}}{3}\right)Cl + HO = ClH + \left(\frac{Ph_{,,,}}{3}\right)O$$

$$\underset{\text{Bichlorure d'étain.}}{Sn_{,,,}Cl^4} + 2(H^2O_{,,}) = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4(ClH)} + \underset{\text{Bioxyde d'étain.}}{Sn_{,,,}O_{,,}^2},$$

qui équivaut à

$$\left(\frac{Sn_{,,,}}{4}\right)Cl + HO = ClH + \left(\frac{Sn_{,,,}}{4}\right)O.$$

es équations de ce genre peuvent donc toujours être ramenées à la me générale

$$AB + CD = AD + CB,$$

ondition de n'y faire entrer que des quantités équivalentes entre s.

'ette transformation est légitime tant qu'il ne s'agit que d'exprimer rapports de combinaisons. Elle a l'avantage de permettre la comparison des types qui résultent de l'union d'éléments n'ayant pas la même eur atomique de substitution; dans ce dessein, nous en ferons un fréent usage. Mais, comme nous l'avons déjà dit ailleurs, elle fait disraitre un côté important de l'histoire chimique des éléments. Ainsi potassium se substitue trois fois à l'hydrogène de l'ammoniaque, en nnant trois dérivés distincts. On a

$$\begin{aligned} AzH^3 + K &= AzH^2K + H \\ AzH^2K + K &= AzHK^2 + H, \\ AzHK^2 + K &= AzK^3 + H. \end{aligned}$$

'elle triple succession de phénomènes chimiques ne peut s'exprimer vec la formule

$$\left(\frac{Az_{,,,}}{3}\right)H \quad \text{ou} \quad AzH; \quad \left(Az = \frac{14}{3}\right).$$

Les considérations fondées sur l'atomicité ou sur la valeur de substi-

tution de l'atome ne permettent pas de prévoir d'une manière absolue le nombre et la forme des types de combinaisons possibles. Ainsi quand on combine les *éléments monovalents* entre eux ou avec des éléments *bi. tri. quadrivalents*, les types les plus stables, ceux qui se présentent le plus fréquemment, correspondent, il est vrai, à la formule générale

$$BA_{,} \quad \left(B = B_{,} \quad \text{ou} \quad \frac{B_{,,}}{2} \quad \text{ou} \quad \frac{B_{,,,}}{3} \quad \text{ou} \quad \frac{B_{,,,,}}{4}\right)$$

ou, ce qui revient au même, aux formules

$$B_{,}A_{,}, \quad B_{,,}A_{,}^{2}, \quad B_{,,,}A_{,}^{3}, \quad B_{,,,,}A_{,}^{4}.$$

Cependant ces types ne sont pas les seuls réalisables. De nombreux exemples prouvent le contraire. Citons, entre autres, le trichlorure d'iode $ICl^3$; les hydrures de potassium et de sodium, $KH^2$, $NaH^2$; les combinaisons du chlore et de l'oxygène, $Cl^2O^3$ ou $ClO^3$, $ClO$ ou $ClO^4$, $Cl^2O^5$ ou $ClO^5$, $Cl^2O^7$ ou $ClO^7$; celles du potassium avec le soufre, $K^2S^2$ ou $KS^2$, $K^2S^3$ ou $KS^3$, $K^2S^4$ ou $KS^4$, $K^2S^5$ ou $KS^5$; le perchlorure et le perbromure de phosphore, $PhCl^5$, $PhBr^5$; le protochlorure d'étain, $(SnCl^2)$ ou $SnCl$, etc.

L'influence de l'atomicité se fait sentir d'une façon moins générale encore, quand on combine entre eux des éléments bi ou trivalents. Ainsi, pour certains métaux bivalents, comme le zinc, le magnésium, le calcium, le type le plus stable, souvent même le type unique, qu'ils réalisent avec l'oxygène, correspond bien à la formule $M_{,,}O$ ou $\left(\frac{M_{,,}}{2}\right)O$, tandis que pour le soufre, le sélénium, le tellure, ce type est au contraire très-instable ou n'existe pas : l'on forme facilement des corps tels que $(SO^2)\ SO^2$, $(SeO^2)\ SeO^2$, $(TeO^2)\ TeO^2$, résistant aux températures les plus élevées, ou encore $(SO^3)\ SO^3$, $(SeO^3)\ SeO^3$, $(TeO^3)\ TeO^3$. Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, l'azote, donnent des composés oxygénés de la forme $Ph^2_{,,,}O^3 = \left(\frac{Ph_{,,,}}{3}\right)^2 O = \left(\frac{Ph_{,,,}}{3}\right)O$

$$As_{,,,}^2O^3 = \left(\frac{As_{,,,}}{3}\right)^2 O = \left(\frac{As_{,,,}}{3}\right)O; \quad Az_{,,,}^2O^3 = \left(\frac{Az_{,,,}}{3}\right)^2 O = \left(\frac{Az_{,,,}}{3}\right)O$$

Mais à côté de ceux-ci on en trouve d'autres tout aussi stables, ou plus stables et aussi faciles à reproduire, tels que $(Ph^2O^5)\ PhO^5$; $(Az^2O^5)\ AsO^5$; $(Sb^2O^5)\ SbO^5$; $(Az^2O^5)\ AzO^5$; $(Ph^2O)\ PhO$; $(Az^2O)\ AzO$.

Il ressort cependant de l'ensemble des faits connus qu'aux éléments dont l'atomicité est impaire (éléments mono et trivalents) correspondent de préférence des combinaisons de la forme AB, $AB^3$, AI

(B ayant une valeur équivalente à H=1; A représentant un atome mono ou trivalent).

Exemples :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $ClH$ | | | $ClO^3$ | $ClO^5$ |
| $IH$ | $ICl$ | $ICl^3$ | $IO^3$ | $IO^5$ |
| | | $PhH^3$ | $PhO^3$ | $PhO^5$ |
| | | $PhCl^3$ | | |
| | | $AzH^3$ | $AzO^3$ | $AzO^5$ |
| | | $AsH^3$ | $AsO^3$ | $AsO^5$ |
| | | $AsCl^3$ | | |

Aux éléments dont l'atomicité est paire (éléments bi et quadrivalents) correspondent souvent et quelquefois exclusivement des composés de la forme $AB^2$, $AB^4$ (A=1 atome bi ou quadrivalent, B ayant une valeur équivalente à H=1).

Exemples :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH^2$ ou plutôt $C^2H^4$ | $CH^4$ | $CO^2 = CO$ Oxyde de carbone. | $CO^4 = CO^2$ Acide carbonique. |
| | $SiH^4$ | | $SiO^4 = SiO^2$ Acide silicique. |
| $CCl^2$ ou plutôt $C^2Cl^4$ | $CCl^4$ | | |
| | $SiCl^4$ | | |
| $SnCl^2$ | $SnCl^4$ | $SnO^2 = SnO$ Protoxyde d'étain. | $SnO^4 = SnO^2$ Acide stannique. |
| $SH^2$ | | $SO^2 = SO$ Acide hydrosulfureux. | $SO^4 = SO^2$ Acide sulfureux. |
| $SeH^2$ | | | $SeO^4 = SeO^2$ Acide sélénieux. |
| $TeH^2$ | | | $TeO^4 = TeO^2$ Acide tellureux. |
| | | $ZnO^2 = ZnO$ | |
| | | $MgO^2 = MgO$ | |

Il est facile de voir, d'après cela, que la valeur atomique de substitution n'est pas une donnée invariable pour un élément.

Le phosphore donnant avec le chlore deux composés $PhCl^3$ et $PhCl^5$ et avec l'oxygène deux composés correspondants $PhO^3$ ($Ph^2O^3$) et $PhO^5$ ($Ph^2O^5$), on peut passer de l'un à l'autre par voie de substitution :

$$\left\{\begin{array}{l} PhCl^3 + 3\,(HO) = PhO^3 + 3\,(HCl) \\ Ph^2Cl^6 + 3\,(H^2O) = Ph^2O^3 + 6\,(HCl), \end{array}\right. \quad (1)$$

ou

$$\left\{\begin{array}{l} PhCl^5 + 5\,(HO) = PhO^5 + 5\,(HCl) \\ Ph^2Cl^{10} + 5\,(H^2\Theta) = Ph^2\Theta^5 + 10\,(HCl). \end{array}\right. \quad (2)$$

ou

Dans la réaction (1) Ph se substitue à 3 H : il est trivalent; dans la réaction (2) Ph se substitue à 5 H : il est quinquévalent.

Si le composé $PhO^5$ n'existait pas ou n'était pas stable, la réaction (2) se passerait ainsi :

$$PhCl^5 + 3\,(HO) = PhO^3 + 3\,(HCl) + Cl^2.$$

C'est ce qui arrive, par exemple, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse. On connaît $(Mn\Theta)\,MnO^2$ et $(Mn\Theta^2)\,MnO^4$; le seul chlorure stable est $MnCl^2$. Il en résulte que

$$MnO^2 + 2\,ClH \text{ donne } MnCl^2 + 2\,HO,$$

tandis que

$$MnO^4 + 4\,ClH \text{ donne } MnCl^2 + Cl^2 + 4\,HO.$$

Ni la forme des types engendrés, ni la limite de saturation, ni la valeur de substitution de l'atome mesurée par rapport à l'hydrogène ne représentent donc des caractères absolus et spécifiques pour un élément. Leur variabilité même avec la nature des corps que l'on met en conflit avec lui en est une preuve.

Il semble même que les éléments possèdent tous, à des degrés divers, la faculté de reproduire les mêmes types de combinaisons; et cette faculté se révèle d'autant plus que l'on compare chaque élément à un plus grand nombre de corps avec lesquels on cherche à l'unir. Si dans les cas particuliers nos moyens d'action ne nous permettent pas de réaliser la série complète, si celle-ci s'arrête à un, deux ou trois termes, l'insuccès doit s'expliquer par l'instabilité des autres dans les conditions où leur formation serait logiquement effectuable.

Aux acides phosphoreux $PhO^3\,(Ph^2\Theta^3)$ et phosphorique $PhO^5\,(Ph^2\Theta^5)$ correspondent le trichlorure et le quintichlorure de phosphore, $PhCl^3$, $PhCl^5$, tandis qu'à l'acide arsénieux $AsO^3\,(As^2\Theta^3)$ seul correspond un chlorure $AsCl^3$. Cette différence ne peut dériver que d'un défaut de stabilité du quintichlorure $AsCl^5$ correspondant à l'acide arsénique $AsO^5\,(As^2\Theta^5)$, défaut qui ne lui permet pas de prendre naissance par union directe ou par double décomposition.

Les distinctions fondées sur la valence et l'atomicité, disons le encore une fois, n'ont rien d'absolu; elles expriment des tendances plus accentuées offertes par un élément à agir dans un sens plutôt que dans un autre. La cause de ces tendances doit être cherchée dans la nature intime de l'élément; mais dans l'état actuel de la science il est impossible

de préciser davantage. Dans quelques cas, comme pour le carbone, l'atomicité et la capacité de saturation maximum concordent si bien et dominent tellement toute l'histoire chimique du corps, que l'on conçoit la tentation de généraliser un fait particulier et de confondre ces deux choses pour en faire la pierre fondamentale de la chimie.

Les considérations de cet ordre doivent donc être uniquement envisagées comme un moyen de synthétiser un grand nombre de faits d'observation. A ce point de vue elles rendent de réels services. Énoncer que l'atomicité d'un corps simple est d'ordre impair ou pair, c'est dire implicitement qu'un atome de ce corps se substitue de préférence soit à un, soit à trois ou à cinq atomes d'hydrogène; que pour lui les types de combinaisons les plus stables et les plus fréquents sont : AB, $AB^3$, $AB^5$ [1] sans exclusion absolue des autres; ou bien c'est rappeler la tendance dominante et quelquefois exclusive à la formation des types $AB^2$, $AB^4$, et la faculté de remplacer par son poids atomique $H^2$ ou $H^4$. On résumera d'une façon plus approchée encore les principaux caractères de l'élément en indiquant la valeur la plus fréquente de l'équivalence atomique.

En résumé :

1° Un élément monovalent se substitue à H et donne dans la majorité des cas le type AB.

2° Un élément trivalent se substitue à $H^3$ et donne dans la majorité des cas le type $AB^3$.

3° Un élément bivalent se substitue à $H^2$ et donne dans la majorité des cas le type $AB^2$.

4° Un élément quadrivalent se substitue à $H^4$ et donne dans la majorité des cas le type $AB^4$.

Exemples. — L'iode et le chlore sont d'atomicité impaire, et la monovalence domine. Les principaux composés qu'ils forment sont du type $A_1B_1$ :

$$IH;\ ClH;\ IM_1;\ ClM;\ ClI;\ ClO\,(Cl^2\Theta).$$

Mais à côté de ces termes on en connaît d'autres, tels que :

$$ICl^3;\quad IO^3(I^2\Theta^3);\quad IO^4(I^2\Theta^4);\quad IO^5(I^2\Theta^5);\quad IO^7(I^2O^7):$$
$$ClO^3(Cl^2\Theta^3);\ ClO^4(Cl^2\Theta^4);\ ClO^5(Cl^2\Theta^5);\ ClO^7(Cl^2\Theta^7):$$

1. A représente un atome d'un élément quelconque, mono, bi, tri, quadrivalent.
B représente la quantité d'un atome quelconque qui équivaut à 1 d'hydrogène; c'est-à-dire que

B = 1 atome pour les corps monovalents.
B = $\frac{1}{2}$ atome — bivalents.
B = $\frac{1}{3}$ atome — trivalents.
B = $\frac{1}{4}$ atome — quadrivalents.

qui feraient logiquement ranger le chlore et l'iode parmi les élé tri, tétra, penta ou heptatomiques, suivant le composé envisagé.

Il en est de même pour l'azote triatomique dans l'ammoniaque cessivement mono, bi, tri et pentatomique dans ses divers co oxygénés.

Le carbone est tétratomique dans l'acide carbonique $CO^4$ ($CO^2$) drogène protocarboné $CH^4$ et l'infinie variété de composés qui rivent; il est au contraire biatomique dans l'oxyde de carbone CO auquel correspondraient les composés non encore isolés $CH^2$; $CS^2$ (CS) [1].

### Fonctions des composés binaires.

Les composés binaires remplissent diverses fonctions dont la dépend de celle des éléments combinés et des types auxquels pondent les combinaisons.

L'hydrogène en s'unissant aux métalloïdes monovalents (fluor, brome, iode) ou bivalents (oxygène, soufre, sélénium, tellure) des hydracides (FlH, ClH, BrH, IH, $SH^2$, $SeH^2$, $TeH^2$) corps neutres, tels que

| $OH^2$, | $O^2H^2$, | $S^2H^2$. |
|---|---|---|
| Eau. | Eau oxygénée. | Bisulfure d'hydrogène |

Le caractère spécifique des hydracides est de réagir sur be d'oxydes métalliques pour donner de l'eau et un composé renfer métal uni au second élément de l'hydracide :

$$2\,(ClH) + M^2O = 2\,(ClM) + H^2O,$$
$$2\,(ClH) + M_{''}O = Cl^2M_{''} + H^2O,$$
$$SH^2 + M_{''}O = M_{''}S + H^2O.$$

Leur saveur est aigre et ils rougissent le papier de tournesol.

Les éléments trivalents fournissent avec l'hydrogène des comp type $A_{'''}B^3$ ayant une tendance plus ou moins marquée à s'unir dracides :

$$AzH^3 + ClH = AzH^3 . ClH,$$
$$2AzH^3 + SH^2 = 2AzH^3 . SH^2,$$
$$PhH^3 + IH = PhH^3 . IH.$$

L'un d'eux, l'ammoniaque, possède une saveur et une réaction al

1. Ces derniers ne peuvent être obtenus qu'à l'état condensé; ainsi on connaît $C^2H^4$, $C^2Cl^4 = 2\,(CCl^2)$ et probablement un polymère de $CS^2$ (CS).

Les autres composés binaires hydrogénés sont neutres; ainsi, les carbures d'hydrogène et l'hydrogène silicié, les hydrures métalliques, dont on ne connaît du reste qu'un très-petit nombre.

Les oxydes sont ou acides, ou neutres, ou basiques.

Avec les éléments métalliques, le caractère acide se révèle surtout pour les types les plus riches en oxygène, tandis que les types les moins riches ont des tendances basiques; les types intermédiaires viennent se placer entre deux.

Avec les éléments non métalliques, l'acidité commence généralement plus tôt, c'est-à-dire que des types tels que $A^2O$ ou $A\Theta^2$ sont déjà acides, alors qu'ils sont basiques ou neutres avec les métaux.

$Cl^2\Theta$, $S\Theta^2$, $Se\Theta^2$, $Te\Theta^2$, $C\Theta^2$ sont acides.

$K^2\Theta$ $Mn\Theta^2$, $Ba\Theta^2$ sont des corps basiques ou neutres.

Il en résulte que les termes les moins oxygénés d'une série d'oxydation d'un métalloïde sont ou neutres ou déjà acides.

Les fluorures, chlorures, bromures, iodures, correspondant à des acides oxygénés, par substitution de $Fl^2$, $Cl^2$, $Br^2$, $I^2$ à $\Theta$, offrent des caractères spéciaux, dont le plus important est de réagir facilement sur l'eau pour former un hydracide du fluor, du chlore, du brome ou de l'iode, ainsi qu'un oxacide de l'élément combiné primitivement.

L'équation suivante symbolise cette réaction :

$$(AsCl^3)^2 + 3(H^2\Theta) = As^2\Theta^3 + 6ClH.$$

Les fluorures, chlorures, etc., correspondant à des oxydes basiques présentent des caractères et des réactions qui les rattachent aux sels.

Les sulfures, séléniures, tellurures, dérivant des oxydes, par substitution de S, Se, Te à $\Theta$, conservent généralement les fonctions de l'oxyde correspondant. Ainsi $As^2S^3$, $As^2S^5$, $Sb^2S^3$, $SnS^2$, dérivés de $As^2\Theta^3$, $As^2\Theta^5$, $Sb^2\Theta^3$, $Sn\Theta^2$, sont des sulfacides, tandis que $K^2S$, $Na^2S$, dérivés de $K^2\Theta$, $Na^2\Theta$, sont des sulfobases.

Les autres groupes de composés binaires, tels que phosphures, arséniures, siliciures, borures, carbures, alliages, n'offrent rien d'intéressant en ce qui touche les fonctions. Les composés de cet ordre sont généralement neutres.

# CHAPITRE III

## CLASSIFICATION ET RELATIONS DES CORPS SIMPLES

---

[illegible] des corps simples sont encore à [illegible] les mieux réussis et les plus he[illegible] jamais pu poursuivre l'application [illegible] la série des éléments.

[illegible] principalement par l'état de condensation [illegible] hydrogénés. M. Dumas a pu partager [illegible] de quelques métaux, en plusieurs gro[illegible] par leur homogénéité. Chacune de ces fam[illegible] maximum d'analogies. L'histoire chimique de l[illegible] présente l'image plus ou moins approchée [illegible] Les familles de métalloïdes de M. Dumas so[illegible]

[illegible] comprenant : l'oxygène, le soufre, le [illegible] et le tellure métallique) ;

[illegible] des halogènes, dans laquelle se rangent [illegible] et l'iode ;

[illegible] comprenant : l'azote, le phosphore, l'a[illegible] et le bismuth : les trois derniers corps sont de vé[illegible]

[illegible] qui compte : le bore, le silicium, le ca[illegible]

[illegible], qui par ses caractères chimiques se rattache au[illegible] à lui seul une famille.

[illegible] hydrogénés de la première famille ont pour type prin[illegible] $AH^2$ ($OH^2$; $SH^2$; $SeH^2$; $TeH^2$) et pour type secondaire $A^2H$ [illegible] $O^2H^2$; $S^2H^2$.

Le premier type est constitué par l'union de 2 volumes d'hydrogène avec 1 volume de l'élément du groupe; la condensation est de 1/3. L'eau, l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène sélénié, l'hydrogène tellurié occupent 2 volumes pour la formule $AH^2$.

s composés hydrogénés de la seconde famille ont pour type A H ; Fl H ; Br H ; I H), et sont formés de volumes égaux des deux tuants, avec une condensation nulle ; leurs fonctions sont franche- acides.

s la troisième famille, 1 atome de chaque élément s'unit à 3 ato- hydrogène. Le volume occupé par le composé $AH^3$ ($AzH^3$ ; $PhH^3$ ; est égal à 2. Les fonctions sont basiques.

s la quatrième famille, le carbone et le silicium se rapprochent me degré que le phosphore et l'arsenic. Un atome de carbone ou icium s'unit à 4 atomes d'hydrogène et le volume occupé par le sé $AH^4$ ($CH^4$ ; $SiH^4$) est égal à 2.

bore ne peut être relié au carbone et au silicium que par ses pro- physiques. Chimiquement, il se place dans un groupe spécial.

cette exception, la division des métalloïdes établie par M. Dumas néralement acceptée et maintenue. On voit qu'elle se base sur cipe de la saturation maximum des éléments par rapport à l'hy- e et par conséquent sur la valeur atomique de substitution, que nommée depuis *atomicité*.

l que soit le point de vue adopté, elle répond le mieux à tous s.

procédé de classification ne réussit plus avec les métaux qui sent rarement à l'hydrogène et qui, étant pour la plupart fixes ou ils à de hautes températures, ne se prêtent pas aux déterminations densités de vapeur, nécessaires pour reconnaître le mode de con- ation des éléments dans un composé.

. Dumas propose l'emploi des composés chlorurés des métaux, me moyen de grouper ces corps d'après des principes analogues à qui ont réussi pour les composés hydrogénés des métalloïdes. Le re serait aux métaux ce que l'hydrogène est aux métalloïdes.

la comparaison des propriétés chimiques conduit à détacher de l'en- ble des métaux certains groupes bien dessinés par une somme satis- nte d'analogies. Tel est le groupe des métaux alcalins, caractérisés les réactions fortement basiques de leurs oxydes, par la facilité avec elle ils décomposent l'eau, et en général par la similitude de leurs binaisons, qui tendent, en les rapprochant les uns des autres, à les er du reste des corps simples. Parmi les métaux alcalins on compte : potassium, le sodium, le lithium, le rubidium, le césium et le thallium.

Les métaux alcalino-terreux, calcium, baryum, strontium, formant avec l'oxygène des terres alcalines solubles, offrent entre eux autant d'analogies que le chlore, le brome et l'iode.

De même, les métaux de la série magnésienne (magnésium, zinc, fer, manganèse, cobalt, nickel) *présentent les* uns vis-à-vis des autres

I. Dans bonnes trois corps simples appartenant à la même famille naturelle, l'équivalent du corps intermédiaire est souvent la demi-somme des équivalents des deux corps extrêmes.

Ainsi 72 — 32, poids moléculaires du soufre et du tellure, donnent 104, dont la moitié 52 est très-près du poids moléculaire du sélénium.

[illegible] — 70, poids moléculaires du calcium et du baryum, donnent 137, dont la moitié 68 représente à peu près la valeur du poids atomique du strontium.

7 — 39, poids moléculaires du lithium et du potassium, donnent 46, dont la moitié 23 est le poids atomique du sodium.

35,5 — 127, somme des poids atomiques du chlore et de l'iode, donne 162,5, dont la moitié 81,5 est très-voisine du poids atomique du brome.

Doebereiner (*Pogg. Ann.*, 1829, t. XV, p. 301) donne le nom de *triades* à des groupes de ce genre.

Cette règle n'est pas générale, et l'on observe quelquefois le contraire pour les corps les mieux unis par des analogies naturelles.

M. Dumas, cherchant à établir un parallèle entre les éléments similaires d'une même famille et les termes homologues d'une même série organique, a fait ressortir à ce point de vue des relations numériques dignes d'intérêt.

Dans l'ammoniaque $AzH^3$ nous pouvons remplacer chacun des atomes d'hydrogène par un carbure de la forme $C^nH^{2n+1}$, ce qui revient à ajouter 3 fois au plus $C^nH^{2n}$, $n$ pouvant avoir dans chaque substitution partielle des valeurs distinctes.

On a ainsi :

$$Az\left\{\begin{array}{l} C^nH^{2n+1} \\ H \\ H \end{array}\right. \qquad Az\left\{\begin{array}{l} C^nH^{2n+1} \\ C^{n'}H^{2n'+1} \\ H \end{array}\right. \qquad Az\left\{\begin{array}{l} C^nH^{2n+1} \\ C^{n'}H^{2n'+1} \\ C^{n''}H^{2n''+1} \end{array}\right.$$

Les poids moléculaires des ammoniaques composées ainsi produites rentrent tous dans l'expression

$$17 + 14n + 14n' + 14n''.$$

Les carbures appartenant au type $C^nH^{2n+2}$ ($n = 1, 2, 3, 4, \ldots$) ont des poids moléculaires différant les uns des autres par $m$ fois la quantité $CH^2$ ou 14 ($m = 1, 2, 3, \ldots$) et s'exprimant par la formule $16 + m \times 14$.

1re Section. Métaux qui décomposent l'eau à la température ordinaire : potassium, sodium, lithium, rubidium, césium, thallium, baryum, strontium, calcium.

2e Section. Métaux qui décomposent l'eau vers 100° : magnésium, manganèse.

3e Section. Métaux qui décomposent l'eau vers le rouge et à la température ordinaire en présence des acides : fer, nickel, cobalt, chrome, zinc, cadmium, vanadium, uranium.

4e Section. Métaux qui décomposent l'eau au-dessous du rouge, mais qui la décomposent à froid, non sous l'influence des acides, mais en présence des oxydes alcalins, tels que la potasse : tungstène, molybdène, osmium, tantale, titane, étain, antimoine, niobium.

5e Section. Métaux qui ne décomposent l'eau qu'à une température très-élevée et toujours faiblement ; ils ne la décomposent ni en présence des acides ni en présence des bases : cuivre, plomb, bismuth.

Deuxième classe. — Elle comprend les métaux qui ne s'oxydent pas sensiblement à l'air, aux températures les plus élevées, bien que leurs oxydes soient irréductibles par la chaleur, et même par le charbon et l'hydrogène.

6e Section. Aluminium, glucinium, auxquels il conviendra de joindre probablement les radicaux mal connus de certaines terres rares.

Troisième classe. — Métaux dont les oxydes sont décomposables par la chaleur.

7e Section. S'oxydent à une température peu élevée et se réduisent à une température supérieure : mercure, palladium, rhodium, ruthénium.

8e Section. Inaltérables à toutes les températures : argent, platine, or, iridium.

### Relations entre les équivalents ou les poids atomiques et les propriétés des éléments.

Divers chimistes se sont préoccupés de chercher des relations entre les poids atomiques ou les équivalents des éléments chimiquement similaires.

A la suite de son grand mémoire sur les équivalents (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LV, p. 160), M. Dumas a fait ressortir des rapprochements de cette nature.

I. Des corps analogues par leurs propriétés peuvent avoir des équivalents exactement liés entre eux par des rapports très-simples, tels que 1 : 1 ; 1 : 2.

Cette observation perd néanmoins de sa valeur, si l'on remarque avec M. Dumas que de semblables rapports se retrouvent pour des corps qui n'ont entre eux aucune analogie naturelle.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Exemples. | O = 16. | S = 32. | (éléments similaires). | |
| | Co = 59. | Ni = 59. | — | — |
| Az = 14. | S = 28. | Fe = 56. | Cd = 112 | (éléments non |
| 1 | 2 | 4 | 8 | similaires). |

II. Étant donnés trois corps simples appartenant à la même fa naturelle, l'équivalent du corps intermédiaire est souvent la d somme des équivalents des deux corps extrêmes.

Ainsi 32 + 128, poids atomiques du soufre et du tellure, d 160, dont la moitié 80 est très-près du p atomique du sélénium.

40 + 136, poids atomiques du calcium et du baryum, d 176, dont la moitié 88 représente à peu la valeur du poids atomique du strontium

7 + 39, poids atomiques du lithium et du potas donne 46, dont la moitié 23 est le poids mique du sodium.

35,5 + 127, somme des poids atomiques du chlore e l'iode, donne 162,5, dont la moitié 81 très-voisine du poids atomique du brom

Dœbereiner (*Pogg. Ann.*, 1829, t. XV, p. 301) donne le nom *triades* à des groupes de ce genre.

Cette règle n'est pas générale, et l'on observe quelquefois le c traire pour les corps les mieux unis par des analogies naturelles.

M. Dumas, cherchant à établir un parallèle entre les éléments si laires d'une même famille et les termes homologues d'une même r organique, a fait ressortir à ce point de vue des relations numéri dignes d'intérêt.

Dans l'ammoniaque $AzH^3$ nous pouvons remplacer chacun des mes d'hydrogène par un carbure de la forme $C^nH^{2n+1}$, ce qui n à ajouter 3 fois au plus $C^nH^{2n}$, $n$ pouvant avoir dans chaque sub tion partielle des valeurs distinctes.

On a ainsi :

$$Az\left\{\begin{array}{c} C^nH^{2n+1} \\ H \\ H \end{array}\right. \qquad Az\left\{\begin{array}{c} C^nH^{2n+1} \\ C^{n'}H^{2n'+1} \\ H \end{array}\right. \qquad Az\left\{\begin{array}{c} C^nH^{2n+1} \\ C^{n'}H^{2n'+1} \\ C^{n''}H^{2n''+1} \end{array}\right.$$

Les poids moléculaires des ammoniaques composées ainsi j rentrent tous dans l'expression

$$17 + 14n + 14n' + 14n''.$$

Les carbures appartenant au type $C^nH^{2n+2}$ ($n = 1, 2, 3$ ont des poids moléculaires différant les uns des autres pa quantité $CH^2$ ou 14 ($m = 1, 2, 3, \ldots$) et s'exprimant mule $16 + m \times 14$.

[illegible]

| [illegible] | [illegible] |
|---|---|
| [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] |

[illegible]

| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
|---|---|---|---|---|
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |

| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
|---|---|---|---|
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |

[illegible]

| [illegible] | [illegible] | [illegible] |
|---|---|---|
| [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] |

[illegible]

| [illegible] | [illegible] | [illegible] |
|---|---|---|
| [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] |

[illegible]

| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
|---|---|---|---|
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |

Dans la famille des métaux alcalins on a

| | | |
|---|---|---|
| 7 | | lithium. |
| 7 + | 16 = 23 | sodium. |
| 7 + 2 . | 16 = 39 | potassium. |
| 7 + 5 . | 16 = 87 | rubidium. |
| 7 + 8 . | 16 = 135 | césium. |

(Voir aussi Pettenkofer, *Anzeichen der Baïrischen Acad. der Wi sench.*, 1850, n^os 32 et 33.) Des idées analogues ont été émises p Gladstone (*Philos. mag.*, (4), t. V, p. 313); Kremer (*Pogg. Ann.*, t. XC p. 62 et 435; t. C, p. 89, 261, 394; t. CI, p. 459, 133, 274; t. CI p. 630; t. CXXI, p. 566); Odling (*Philos. mag.*, (4), t. XIII, p. 4 480); Lenssen (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIII, p. 121; t. C p. 177); C. Lea (*Silliman's American Journal*, (2), t. XXIX, p. 9 t. XXXIV, p. 387); J. A. R. Newland (*Chem. News*, t. X, p. 59; t. X p. 83, 94).

Remarquons avec M. Dumas que les corps d'une même famille, m gés suivant les valeurs croissantes de leurs poids atomiques, présent une variation progressive dans leurs caractères physiques et chimiqu D'un gaz on passe à un corps liquide ou solide. Les points de fusion d'ébullition s'élèvent avec le poids atomique; les derniers termes d' groupe commençant par des corps non métalliques sont doués de l'a pect métallique. Souvent la densité augmente dans la même proporti que le poids atomique; il en résulte que le quotient du second nomb par le premier reste à peu près constant : ce que l'on exprime en disa que pour des corps similaires les volumes atomiques sont égaux ou trè rapprochés.

Les considérations qui précèdent s'appliquent particulièrement a éléments d'un même famille naturelle, ou permettent tout au plus d'éta blir une relation numérique entre les termes correspondants de des familles distinctes.

Depuis le grand travail de M. Dumas, Lothar Meyer d'abord (D *Modernen Theorien der Chimie*, 1^re édition, 1864; 2^e édition, 1876 puis d'une façon beaucoup plus complète Mendelejeff (*Russ. Che Gesellsch.*, t. I, p. 60; *Zeitschr. für Chem.*, 1869, p. 405; *Ann. d Chem. und Pharm.*, 1871, t. VIII, Supplément, p. 133), ont cherché grouper et à réunir tous les éléments d'après les grandeurs de leu poids atomiques.

Mendelejeff a montré que les propriétés des corps simples sont fo tions des poids atomiques et se reproduisent régulièrement et pério quement après un certain accroissement de ce poids.

Considérons les noms ou symboles des corps simples.

ligne continue, suivant l'ordre croissant de leurs poids atomiques, en commençant par l'hydrogène. On verra facilement que les propriétés physiques, ainsi que les aptitudes chimiques, se modifient d'un terme à l'autre, et que deux corps ainsi rapprochés ne peuvent généralement pas être réunis dans un groupe naturel ; mais, en poursuivant la lecture de cette ligne, nous tombons périodiquement, après des intervalles déterminés et assez réguliers, sur une série de corps qui reproduisent les caractères de ceux qui précèdent. Si nous coupons la ligne aux points où une période finit, nous pouvons disposer les unes au-dessous des autres les périodes similaires, en nous arrangeant de façon à réunir en lignes verticales les corps d'une même famille naturelle. On forme ainsi une table à deux entrées : les lignes horizontales renferment les éléments d'une période ; les lignes verticales contiennent les corps similaires des diverses périodes.

Ce dispositif ne réussit en pratique qu'à la condition de laisser dans le cadre un certain nombre de places vides représentant, d'après Mendelejeff, des corps simples dont l'existence est probable. La discussion des propriétés physiques et chimiques, aussi bien dans les rangées verticales que dans les rangées horizontales, et les lois de modifications que l'on en déduit permettent, dans une certaine mesure, de prévoir les caractères de ces éléments inconnus. Ainsi, Mendelejeff a reconnu dans le gallium l'un des corps hypothétiques de son tableau, et l'expérience est venue confirmer la densité assignée d'avance. Sans attacher trop d'importance à une semblable coïncidence, qui peut être fortuite, nous reproduisons le tableau de Mendelejeff. La loi de périodicité qui en ressort nettement est par elle-même assez intéressante et touche à des questions d'une valeur philosophique très élevée.

TABLEAU DES PÉRIODES DE MENDELEJEFF.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | H | Li | Gl (?) | Bo | C | Az | O | Fl | | | |
| | 1 | 7 | 9,3 | 11 | 12 | 14 | 16 | 19 | | | |
| Différence. | | 16 | 14,7 | 16,5 | 16 | 17 | 16 | 16,5 | | | |
| | | Na | Mg | Al | Si | Ph | S | Cl | | | |
| | | 23 | 24 | 27 5 | 28 | 31 | 32 | 35,5 | | | |
| Différence. | | 16,1 | 16 | | 20 | 20,3 | 20,4 | 19,7 | | | |
| | | K | Ca | (?) | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni |
| | | 39,1 | 40 | 44(?) | 48 | 51,3 | 52,4 | 55,2 | 56 | 59 | 59 |
| Différence. | | 24,4 | 25 | 24 ? | | 23,7 | 25,6 | 24 8 | | | |
| | | Cu | Zn | Ga (?) | (?) | As | Se | Br | | | |
| | | 63,5 | 65 | 68 ? | 71(?) | 75 | 78 | 80 | | | |
| Différence. | | 21,9 | 22,5 | | | 19 | 17,8 | 19 | | | |
| | | Rb | Sr | Yt ? | Zr | Nb | Mo | ? | Ru | Rh | Pd |
| | | 85,4 | 87,5 | 89,6 | 90 | 94 | 95,8 | 99 ? | 103,5 | 104,1 | 106,2 |
| Différence. | | 22,5 | 24,5 | 23,4 | 28 | 28 | 32,2 | | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | |
| 107,9 | 112 | 113 | 118 | 120 | 128 | 127 | |
| 24,7 | 25 | 24 | 21 | | 19 | | |
| Ces | Ba | Ce | La | | Di | | |
| 132,6 | 137 | 137=1,5.92 | 139=1,5.92 | | 147 | | |
| ? | ? | Er? | ? | Ta | W | ? | Os |
| 165(?) | 169 ? | 170,6 | 173 ? | 182 | 184 | | 198,6 |
| Au | Hg | Tl | Pb | Bi | | | |
| 197 | 200 | 204 | 206,9 | 210 | | | |
| | | | Th ? | | Ur? | | |
| | | | 233,9 | | 240 | | |

L'hydrogène a dû être placé dans un rang spécial, il ne t voisin nulle part. Dans une même rangée verticale, on rem certain nombre d'éléments ayant des analogies très-marquées; en rencontre aussi d'autres qui tendent à former un secon naturel, dont les relations avec le premier sont moins acc celles des termes d'un même groupe entre eux.

Ainsi, dans la seconde colonne verticale, le potassium, le le lithium, le rubidium et le césium, c'est-à-dire les métaux constituent une famille; les différences entre les poids atomiq égales à 16 ou à un multiple de 16 (3.16); le cuivre, l'arge formeraient un second groupe.

En étudiant ce tableau, on reconnaît que la classification simples, fondée sur l'ordre croissant de leurs poids atomiques périodicité, ne s'applique que péniblement à la totalité de ce même avec le secours de lacunes correspondant à des élément nus. Dans certains cas on est conduit à supposer que le poids a adopté n'est pas exact. Ainsi, pour le tellure et l'iode, si l'o rester conséquent avec le principe fondamental, l'iode prendr dans la colonne verticale de l'oxygène et le tellure dans celle d On voit aussi que l'analogie chimique ne s'accuse pas uniquem le sens vertical, mais aussi quelquefois dans les colonnes hori Il en résulte que des éléments dont les poids atomiques diffè les uns des autres peuvent être ou très-dissemblables au point chimique, comme le lithium, le bore, le carbone, l'azote, l'oxy fluor, ou, au contraire, offrir des analogies marquées, co chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, ou le rut le rhodium, le palladium. D'un autre côté, en voyant une même verticale contenir des corps aussi voisins que l'oxygène, le so sélénium, séparés par des termes d'une tout autre nature, tel chrome, le molybdène, le didyme et le tungstène, on arrive à la tion qu'ici non plus ne se trouve la base solide d'une classi Il n'en est pas moins vrai que l'alternance et la périodicité s accentuées. Elle ressort très-nettement au point de vu comme l'a fait L. Meyer, nous traçons une cour

nées les volumes spécifiques solides ou les quotients des poids atomiques par les densités solides et pour abscisses les poids atomiques. Cette courbe offre une série de maxima et de minima entre lesquels viennent se placer les corps simples. Les maxima correspondent aux métaux alcalins. Deux corps simples dont les volumes spécifiques sont égaux ou voisins présentent généralement des analogies lorsqu'ils correspondent tous deux soit à une partie ascendante, soit à une partie descendante de la courbe. S'ils tombent au contraire de deux côtés différents d'un maximum, leurs propriétés sont dissemblables (planche IV).

Ainsi le chlore, le brome et l'iode ont des ordonnées égales, coupant la courbe dans trois portions ascendantes distinctes. Le chlore et le calcium, dont les volumes atomiques sont égaux ou à peu près, occupent deux positions inverses par rapport à l'ordonnée maximum du potassium.

Il en résulte que les analogies seront plus marquées entre des corps simples correspondant tous à des branches dirigées dans le même sens (soit ascendantes, soit descendantes) qu'entre des éléments correspondant à des branches dirigées en sens contraires.

Dans le premier cas il y aura, en outre, divers degrés de ressemblance commandés par la valeur absolue du volume atomique ou spécifique. Comme l'a fait depuis longtemps remarquer M. Dumas, les éléments les plus similaires ont généralement des volumes atomiques égaux ou à peu près.

Cette considération avait permis à M. Dumas de calculer d'avance la densité de l'oxygène liquide, déterminée récemment par M. Pictet. En effet, le volume atomique du soufre étant $\frac{32}{2} = 16$, celui de l'oxygène serait aussi près de 16, et par conséquent la densité de l'oxygène liquide $\left(\frac{16}{16}\right)$ ne doit pas s'éloigner beaucoup de l'unité. Le procédé employé par M. Pictet pour déterminer la densité de l'oxygène liquéfié n'est certainement pas rigoureux; mais il tend à vérifier approximativement cette prévision (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 37).

La concordance de propriétés entre les éléments dont les ordonnées (volumes atomiques) aboutissent aux branches de la courbe dirigées dans le même sens, s'accuse au point de vue chimique par ce fait qu'aux parties supérieures des branches ascendantes répondent généralement des corps simples électronégatifs, tandis que les parties supérieures des branches descendantes sont le domaine des corps électropositifs. Les minima sont également électropositifs et sont quelquefois séparés par une région électronégative des portions électropositives descendantes et voisines des maxima.

Au point de vue physique, les éléments gazeux, liquides ou facilement fusibles et volatils correspondent aux branches ascendantes. Les éléments solides, fixes et réfractaires se trouvent dans le voisinage des minima de la courbe et de ses portions descendantes.

Dans l'ordre d'étude des éléments, nous voudrions pouvoir uniquement tenir compte de certains principes fondés sur les considérations qui précèdent; nous réunirions, par exemple, les corps simples en groupes de même capacité de saturation et de même équivalence par rapport à l'hydrogène ou au chlore, en commençant par ceux qui ont le premier degré d'équivalence. Dans chaque groupe on établirait des sous-divisions en s'appuyant sur les fonctions des composés.

Nous aurions ainsi : en tête, l'hydrogène, terme unique de comparaison; puis les éléments à tendances monovalentes accusées, les uns électronégatifs, comme le fluor, le chlore, le brome et l'iode; les autres électropositifs, comme le potassium, le sodium, le lithium, le rubidium, le césium, le cuivre, l'argent et l'or.

Le second groupe comprendrait les éléments à tendances bivalentes; ceux-ci se partageraient en deux familles :

1° Éléments électronégatifs : Oxygène, soufre, sélénium, tellure;

2° Éléments bivalents positifs : Métaux alcalino-terreux; métaux de la série magnésienne, etc.;

et ainsi de suite.

Cette manière de procéder, qui semble méthodique et rationnelle, présente plusieurs difficultés pratiques qui nous engagent à y renoncer.

En premier lieu, il existe encore beaucoup d'incertitudes sur la véritable place et le degré d'atomicité qu'il conviendrait d'assigner à un certain nombre de corps simples métalliques; les raisons qui plaident en faveur d'une décision prise à ce sujet ne pourraient trouver leur place qu'à la suite de l'histoire chimique complète de ces corps. Nous avons vu aussi que les caractères fondés sur l'atomicité n'ont pas le degré de stabilité absolue qui permettrait d'en faire la base unique d'une classification.

D'un autre côté, nous serions amené à rejeter assez loin, dans le cadre de notre classification, des corps qui, comme l'oxygène et le soufre, jouent un rôle prépondérant dans les phénomènes chimiques. Enfin, nous romprions d'une façon trop radicale avec les traditions de l'enseignement classique.

Voici l'ordre que nous adoptons, sans nous dissimuler qu'il n'est et ne peut être à l'abri de toute critique, puisqu'il est fondé sur des con- [illegible] souvent inconciliables d'une façon complète.

MÉTALLOÏDES.

| | |
|---|---|
| 1re Famille. | Hydrogène. |
| 2e Famille. | Fluor, chlore, brome, iode. |
| 3e Famille. | Oxygène, soufre, sélénium, tellure. |
| 4e Famille. | 1re Section. Azote, phosphore, arsenic, antimoine, bismuth. |
| — | 2e Section. Bore. |
| 5e Famille. | Carbone, silicium. |

MÉTAUX.

| | |
|---|---|
| 1re Famille. | Lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, thallium. |
| 2e Famille. | 1re Section. Calcium, strontium, baryum. |
| — | 2e Section. Magnésium, zinc, cadmium, indium. |
| — | 3e Section. Chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, uranium. |
| — | 4e Section. Cuivre, mercure, plomb. |
| 3e Famille. | 1re Section. Glucinium, aluminium, gallium. |
| — | 2e Section. Cérium, lanthane, didyme, yttrium, erbium, terbium, thorium, métaux nouveaux de la gadolinite. |
| 4e Famille. | Molybdène, tungstène. |
| 5e Famille. | Vanadium, niobium, tantale. |
| 6e Famille. | Étain, titane, zirconium. |
| 7e Famille. | Argent, or. |
| 8e Famille. | 1re Section. Palladium, rhodium, ruthénium. |
| — | 2e Section. Platine, iridium, osmium. |

# LIVRE TROISIÈME

## ÉTUDE PARTICULIÈRE DES ÉLÉMENTS

---

## MÉTALLOÏDES

---

### CHAPITRE PREMIER

#### PREMIÈRE FAMILLE — HYDROGÈNE

---

**Hydrogène. — H = 1.**

hydrogène (de ὑδώρ, eau; γεννάω, j'engendre) occupe une place à qui ne permet pas de le ranger franchement du côté des métal-es ou du côté des métaux.

e gaz inflammable connu sous le nom d'hydrogène a été préparé onsciemment longtemps avant qu'on sût le distinguer comme une èce gazeuse spéciale.

Les anciens alchimistes avaient appris à dissoudre le fer dans l'acide lfurique (huile de vitriol), mais jusqu'au quinzième siècle il n'est as fait mention dans leurs écrits du gaz qui se développe pendant ette dissolution.

Paracelse. dans le siècle suivant, est le premier auteur qui signale l'apparition d'un gaz qui s'échappe comme un souffle lorsqu'on traite le fer par l'acide sulfurique étendu.

Au commencement du dix-septième siècle, Turquet de Mayerne signale dans sa *Pharmacopée* l'inflammabilité et l'odeur désagréable du gaz duit dans ces circonstances. Boyle en parle également (1672-1692).

*Cours de chymie*, 1700) s'exprime ainsi : « J'ai mis dans ne capacité, *et dont le cou* avait été coupé, trois

onces de bon esprit de vitriol et douze onces d'eau commune; j'a un peu chauffer le mélange, et j'y ai jeté à plusieurs reprises une ou une once et demie de limaille de fer; il s'est fait une ébullit des vapeurs blanches; j'ai présenté une bougie allumée à l'embou du matras; cette vapeur a pris feu, et en même temps a fait un mination violente et éclatante; j'en ai encore approché la bougie mée plusieurs fois, et il s'est fait des fulminations semblables première, pendant lesquelles le matras s'est trouvé assez souvent r d'une flamme qui a pénétré et circulé jusqu'au fond de la liqu quelquefois la flamme a duré un espace de temps assez considéra cou du matras. »

Cavendish, auquel on attribue généralement la découverte de drogène, recueillit et isola le premier le gaz formé sous l'influenc acides étendus et du fer ou du zinc. Il reconnut que ce gaz est tiellement distinct par ses principaux caractères de ceux c jusqu'alors et lui donna le nom d'*air inflammable*.

Les partisans de la théorie de Stahl crurent reconnaître dans inflammable de Cavendish le phlogistique lui-même. Ce ne fut qu suite des travaux de Lavoisier sur la composition de l'eau que le g Cavendish prit le nom d'*hydrogène*.

*Propriétés physiques*. — L'hydrogène pur est un gaz incolore, dore et sans saveur. L'odeur nauséabonde que présente ce corps qu'il est préparé avec le fer ou le zinc du commerce dérive de prod étrangers, formés en même temps que lui aux dépens des impu contenues dans ces métaux. On doit l'attribuer à des carbures d'hy gène gazeux ou volatils, ainsi qu'aux hydrogènes silicé, phosph arsenié et sulfuré. Si l'on fait usage d'acides et de métaux purs, l'o est nulle; il en est de même du gaz formé par l'électrolyse de l'eau

Jusqu'à ces derniers temps, l'hydrogène était regardé comme un permanent. M. Cailletet a observé des indices très-nets de liquéfac ou de solidification au moment de la détente du gaz fortement c primé.

A une pression de 600 atmosphères et à — 140° de température M. Pictet a obtenu l'hydrogène liquide, et l'a même solidifié au moyen refroidissement produit par la détente.

Tout porte à croire que l'hydrogène présente sous cette forme caractères physiques des métaux. Le jet sortant de l'appareil offrait couleur gris de fer et l'on entendait un bruit strident semblable à c que produiraient dans leur chute de véritables globules métalliques touchant le sol en pierre du laboratoire.

La densité du gaz hydrogène, par rapport à l'air, est égale à 0.069 Il est 14.45 fois plus léger que l'air.

litre d'hydrogène pèse 0gr,0895.

e faible pesanteur spécifique permet de transvaser facilement le 'une éprouvette dans une autre remplie d'air et dont on tient e dirigé vers le sol, tandis que l'éprouvette contenant l'hydro- est renversée avec son orifice relevé.

soulevant simultanément au-dessus la cuve à eau deux éprou- de mêmes dimensions remplies d'hydrogène, et en tenant l'une renversée avec son orifice dirigé en haut, tandis que l'autre est nue dans le sens opposé, on constate qu'au bout de très-peu d'in- la première ne contient plus que de l'air, tandis que la seconde rve encore longtemps son gaz inflammable. On peut donc utili- ette propriété pour remplir un vase d'hydrogène sans le secours une cuve pneumatique, en renversant le flacon et en faisant arri- gaz par un tube adducteur qui pénètre jusqu'au fond.

pplication la plus intéressante qu'on ait faite de cette propriété le gonflement des ballons. L'hydrogène étant 14,5 fois plus léger l'air et le moins dense de tous les gaz connus, c'est avec lui que obtient le maximum de force ascensionnelle.

fait peut être mis en évidence en gonflant des bulles de savon au n d'une vessie remplie d'hydrogène et munie d'un robinet et d'un de dégagement. Les bulles s'élèvent rapidement dans l'air, dès les ont acquis un volume suffisant.

chaleur spécifique à volume constant et en poids de l'hydrogène de 2,41.

chaleur spécifique en volume et à pression constante est égale 2359.

indice de réfraction est 1,000,138.

es expériences de Magnus établissent que, tandis que les autres opposent au passage de la chaleur une résistance sensible qui mente avec la pression, l'hydrogène favorise au contraire ce passage, ela d'autant mieux qu'il est plus comprimé. Ces résultats tendent à e attribuer à l'hydrogène une conductibilité propre pour la chaleur, ductibilité comparable à celle des métaux. Il en est de même pour ctricité, que l'hydrogène laisse passer mieux que n'importe quel gaz.

l'hydrogène est très-peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

TABLE DES COEFFICIENTS DE SOLUBILITÉ DE L'HYDROGÈNE DE 5 EN 5 DEGRÉS.

| Températures. | Coefficients de solubilité dans l'eau. | Coefficients de solubilité dans l'alcool. |
|---|---|---|
| 0. . . . . | 0,01930 | 0,06925 |
| 5. . . . . | 0,01930 | 0,06853 |
| 10. . . . . | 0,01930 | 0,06786 |
| 15. . . . . | 0,01930 | 0,06725 |
| 20. . . . . | 0,01930 | 0,06668 |

Ainsi pour l'eau la valeur du coefficient de solubilité ne se modifie pas avec la température.

En raison de sa faible densité, l'hydrogène est celui de tous les gaz qui se diffuse le plus rapidement à travers des cloisons poreuses et des orifices étroits percés en mince paroi.

Les vitesses de passage des gaz à travers un orifice en mince paroi sont, en effet, en raison inverse de la racine carrée de leurs densités; elles sont donc pour l'air et l'hydrogène dans le rapport de $\sqrt{0,0692} : \sqrt{1}$. Si, au lieu d'orifices en mince paroi, on fait usage de cloisons poreuses en plâtre, en argile cuite, on constate encore le passage plus rapide de l'hydrogène; mais, comme nous l'avons dit à propos de la diffusion, le phénomène ne peut pas tout à fait être assimilé à l'écoulement dans le vide d'un gaz par un orifice en mince paroi. Les vitesses respectives dépendent des différences de pression que supporte chaque gaz des deux côtés de la cloison et d'un coefficient spécial variant avec la nature du gaz et celle de la cloison.

Ces coefficients pour l'air et l'hydrogène sont tels, avec une même cloison poreuse en plâtre, que dans ses expériences Graham a pu trouver des vitesses vérifiant à peu près le rapport inverse des racines carrées des densités, ce qui assimilerait les tubes capillaires d'une cloison poreuse à un système d'orifices percés en mince paroi.

Les expériences de diffusion décrites plus haut réussissent toutes très-bien avec l'hydrogène, et c'est ordinairement avec ce gaz qu'on les exécute dans un cours. C'est également avec l'hydrogène que MM. Deville, Troost et Cailletet ont établi la perméabilité de certains métaux pour les gaz, à de hautes températures. Voici d'autres formes que celles déjà décrites, que l'on peut donner à ces démonstrations expérimentales.

On prend deux tubes concentriques dont le plus petit, le tube intérieur, est en platine et le tube extérieur en porcelaine. On dirige de l'air dans le tube en platine et de l'hydrogène dans l'espace annulaire externe. A la température ordinaire il ne se fait pas d'échange; mais à 1100 degrés on voit diminuer l'oxygène dans l'air central par suite de l'arrivée d'une certaine quantité d'hydrogène qui forme de l'eau. Si l'on élève la température encore plus haut, le passage du gaz léger à travers les pores du platine incandescent sera assez rapide pour amener la disparition totale de l'oxygène et l'apparition d'hydrogène mélangé à de l'azote dans l'espace central.

L'appareil suivant (fig. 168) de MM. Deville et Troost permet de démontrer la perméabilité du fer pour l'hydrogène à haute température. Un tube en acier fondu T, assez peu riche en carbone pour ne plus subir de modifications par la trempe, est étiré à froid de façon à lui laisser

5 à 4 millimètres d'épaisseur de parois : à ses extrémités on soude à l'argent deux tubes en cuivre de petit diamètre. Le tout est introduit dans un manchon ouvert en porcelaine. Par des joints mastiqués, on fait communiquer l'intérieur du tube en acier d'une part avec un appareil à hydrogène, d'autre part avec un tube en verre courbé à angle droit dont la branche verticale M, ayant 80 centimètres de long, plonge à son extrémité dans une cuvette à mercure. On chauffe le tube au rouge vif et l'on fait passer un courant d'hydrogène pur, puis on ferme la communication R avec l'appareil d'hydrogène. On a ainsi un vase à parois métalliques en fer rempli d'hydrogène et fermé par du mercure. Aussitôt on voit le mercure s'élever dans le tube vertical et monter à une hauteur de 74 centimètres : c'est-à-dire que le vide se fait à peu près complètement dans l'intérieur de l'appareil rouge, grâce au passage de l'hydrogène à travers les parois chaudes, malgré la pression atmosphérique extérieure. Ces parois fonctionnent pour ainsi dire comme une pompe parfaite, capable de refouler l'hydrogène jusqu'à la surface extérieure du tube.

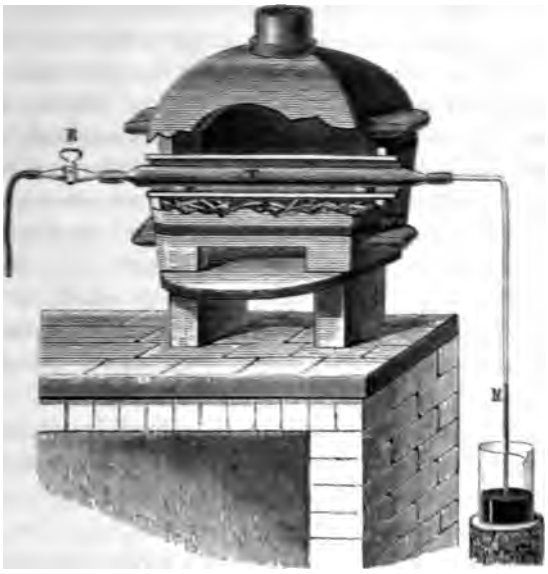


Fig. 168. — Appareil pour démontrer la perméabilité des métaux pour l'hydrogène, au rouge.

Un tube de fer aplati et fermé à ses deux extrémités, dont les parois avaient une épaisseur de 2 millimètres, chauffé dans un feu de charbon de bois et isolé du foyer par un tube en fer, a repris sa forme première sous une pression de $0^m,34$ de mercure. Le gaz qui pénètre dans ce tube est de l'hydrogène. Avec une épaisseur de parois de 24 millimètres, la forme du tube n'est pas modifiée. Sous une pression de 0,68 de mercure, l'absorption de l'hydrogène cesse de se produire. A froid et jusqu'à 210 degrés, l'hydrogène ne traverse pas une lame de fer de l'épaisseur de un tiers de millimètre.

Les expériences de Graham démontrent également le passage de

l'hydrogène à travers les parois métalliques incandescentes. Un creux en platine à parois de 1 millimètre d'épaisseur, de 81 mètres de longueur et d'un diamètre intérieur de 12 millimètr à une extrémité, est mis en communication par l'autre avec un de Sprengel. Ce cylindre est placé dans un tube en porcelai lequel circule le gaz sur lequel on veut expérimenter. Le vi fait dans l'intérieur du réservoir en platine, on constate qu le vide se maintient et que, par conséquent, il n'y a pas di Au rouge blanc, l'hydrogène passe abondamment. En expéri avec d'autres gaz dans les mêmes conditions, on observe que sance de passage de l'hydrogène est à celle d'autres gaz, tels qu gène, l'azote, comme 211 est à 0,2.

M. Deville admet que le passage est dû à la porosité du Graham, sans rejeter cette explication, suppose en outre que gène change momentanément d'état en traversant les parois liques.

C'est également ainsi qu'il explique les phénomènes qui se au contact du caoutchouc. On sait depuis longtemps qu'un b caoutchouc, gonflé avec de l'hydrogène, perd peu à peu son g dégonfle.

Les lois du passage des gaz à travers une membrane en cao ne sont pas les mêmes que pour les cloisons poreuses. Les vite lieu d'être en raison inverse des racines carrées des densités, s dépendre de la tendance à la liquéfaction. Ainsi l'acide carbo diffuse à travers le caoutchouc 13,5 fois plus vite que l'azot fois plus vite que l'oxygène, et cependant sa densité est 1,5 f grande que celle de ces deux gaz. L'hydrogène prend rang entr gène et l'acide carbonique.

Avec les parois métalliques rougies, les vitesses ne sont pas n en relation avec les densités, et c'est précisément pour expliq exceptions aux lois générales du passage des gaz à travers les poreuses que Graham suppose une liquéfaction du gaz, une v dissolution provoquée par des causes analogues à celles qui déte la solution des gaz dans les liquides.

Les masses vitreuses en fusion paraissent susceptibles de di de l'hydrogène, en le dégageant de nouveau lorsqu'elles se sol en passant par l'état pâteux.

Les expériences de MM. Troost et Hautefeuille établissent que gène se dissout en proportion assez forte dans la fonte, l'acier à une température élevée.

La fonte portée à une haute température dans une nacelle bon éprouve dans le gaz hydrogène une fusion tranquille ; mais

à diminuer rapidement la pression de l'hydrogène, il se produit dégagement du gaz absorbé, et si l'on refroidit en même temps, lingot devient rugueux par suite d'un véritable rochage.

fonte et l'acier chauffés à une température élevée, mais inférieure point de fusion, à 800°, dans une atmosphère d'hydrogène, jouis- de la propriété de fixer le gaz en proportion assez notable, comme hydrogène se dissolvait dans le métal rougi ou se liquéfiait à son fact. Ainsi un cylindre de fonte de 500 grammes, chauffé à 800° dant 48 heures dans une atmosphère d'hydrogène, abandonne dans vide sec, à la même température, 46$^{cc}$,6 de gaz contenant 94,42 00 d'hydrogène ; l'acier n'a fourni dans les mêmes conditions que ,8, contenant 82,05 p. 100 d'hydrogène.

fonte ordinaire des usines métallurgiques, ou fonte en gueuse, nt toujours des gaz, parmi lesquels domine l'hydrogène. Ainsi grammes de fonte chauffés pendant 190 heures à 800° ont fourni ,7 de gaz, renfermant :

74,07 d'hydrogène,
16,76 d'oxyde de carbone,
3,57 d'acide carbonique,
5,58 d'azote.

Certains fers météoriques se comportent comme la fonte et dégagent ns le vide sec à 100° plusieurs fois leur volume (2,8 fois) de gaz con- nant jusqu'à 88 p. 100 d'hydrogène. A la température ordinaire dans le vide, on n'expulse qu'une fraction du gaz.

Le palladium présente avec l'hydrogène des phénomènes de même ordre que le fer, la fonte, le caoutchouc, mais à un degré bien plus marqué ; aussi leur étude offre-t-elle un intérêt tout particulier.

Pour constater l'absorption de l'hydrogène par le palladium, il convient de chauffer le métal en présence du gaz, puis de le laisser refroidir lentement dans la même atmosphère. En opérant seulement à froid, les résultats sont beaucoup moins certains. Graham attribue cette différence à la nécessité d'employer une surface métallique absolument nette.

Sous la forme de poudre spongieuse, le métal absorbe 655 fois son volume d'hydrogène et ne laisse alors rien échapper dans le vide à la température ordinaire, mais seulement vers 100°. La feuille de palladium forgé se comporte de même. Avec le métal sous forme de lamellles obtenues par dépôt galvanique, en décomposant une solution de chlorure de palladium à 1,6 p. 100 dans une seule grande cellule avec un fil de platine pour électrode négative, on arrive à une absorption de 982$^{cc}$,14. C'est la charge la plus forte que l'on ait observée.

Graham a encore indiqué une autre méthode de détermine ption à froid ; elle consiste à employer la lame de palladium co négatif dans un voltamètre. Dans ces conditions, on constate les premières secondes de l'électrolyse, l'oxygène se dégageant positif, l'hydrogène est complètement absorbé et retenu par la palladium qui peut en dissimuler 200 fois son volume, la mê chauffée et refroidie dans l'hydrogène, n'en enlevant que 90 vo

En renversant le courant, c'est-à-dire en transportant la lam génée au pôle positif du voltamètre, on enlève la totalité de l'h tout aussi facilement qu'il s'était accumulé.

On démontre d'une manière très-élégante l'absorption de l'h par le palladium et la dilatation du métal en disposant l'expé la manière suivante :

Une lame mince de 10 à 15 centimètres de long, vernie sur ses faces, est fixée horizontalement par une de ses extrémités vertical, et plongée l'eau aiguisée d'acid rique. L'axe de su communique avec le gatif d'une pile ; u de platine sert d' positive. Dès que le passe, la lame se spirale autour de l' l'influence de la dilat la surface non vernie.

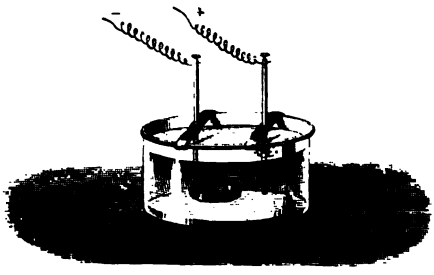


Fig. 169. — Expérience du palladium hydrogéné.

versant le courant, la spirale se déroule de nouveau et peut mê fléchir en sens inverse par suite de la contraction éprouvée pa chargée d'hydrogène (fig. 169).

Cet hydrogène, qui pénètre et imprègne toute la masse du m aucune tendance à le quitter dans le vide à la température ord

Une mince lame de palladium, chargée par le procéd dent, a été enfermée pendant deux mois dans un tube vide. de ce temps, il ne s'était dégagé aucune trace d'hydrogène; tan 100° et au-dessus, dans le vide, on obtient 333 volumes de gaz

De même, en faisant le vide dans l'intérieur d'un cylindre palladium, de 45 millimètres de long sur 12 millimètres de et 1 millimètre d'épaisseur, pendant qu'il sert d'électrode dans un voltamètre, la pompe de Sprengel n'enlève aucune trace

Le caractère spécial de ce phénomène est donc la perte tot volatilité de l'hydrogène et l'absence de toute tension à la tem ordinaire, malgré l'accumulation énorme de gaz sous un petit

10-333 à 932 vol.). L'hydrogène, dans ce cas, cesse évidemment tre un gaz, quelle que soit l'idée que l'on se fasse de son état physique. Dans les mêmes conditions, le platine et le fer se comportent comme palladium : c'est-à-dire qu'en absorbant l'hydrogène ils lui ôtent son t gazeux, sa tension. Mais leur action est bien moins énergique, celle fer surtout.

Une électrode négative de platine n'absorbe que 2 volumes d'hydrone; le fer, au contact de l'eau acidulée, 1/2 volume.

Les faits si remarquables que nous venons de décrire prouvent, sans ute possible, que l'hydrogène est susceptible de changer d'état sous influence du palladium, du platine ou du fer; qu'il se comporte mme un corps solide et fixe à la température ordinaire, tandis que hydrogène ordinaire est un gaz à des températures très-basses.

Ce changement d'état n'est donc pas purement physique. Il ne doit s non plus être assimilé à la dissolution des gaz dans un liquide, puisque les gaz dissous conservent une tension et sont expulsés dans le ide. Il peut être, sous certains rapports, comparé aux modifications llotropiques; nous verrons, en effet, à propos des propriétés chimiques de l'hydrogène, que ses tendances à réagir sur d'autres corps sont singulièrement exaltées. On sait de plus que sous cette forme il est magnétique, propriété qui manque au gaz hydrogène. L'idée d'une modification de cet ordre, déterminée par l'action d'un corps étranger (palladium) et stable seulement en sa présence, peut donc être soutenue

Enfin le changement d'état de l'hydrogène étant provoqué par l'intervention d'un second élément, on est conduit à se demander s'il y a ou non combinaison chimique proprement dite. Dans ce cas la modification de caractères doit porter non-seulement sur l'hydrogène, mais encore sur le palladium, le platine ou le fer.

A ce sujet, Graham fait remarquer : 1° qu'il ne se produit pas de changement sensible dans le palladium après son association avec l'hydrogène; 2° que les hydrures de certains métaux sont connus et ne possèdent aucune des propriétés des métaux. L'hydrure de palladium lui-même peut être obtenu sous la forme d'une poudre noire se décomposant spontanément à 0°, en dégageant une quantité considérable d'hydrogène et en laissant du palladium pulvérulent (noir de palladium) qui ne retient et n'absorbe pas trace d'hydrogène.

Il est vrai de dire que le palladium en s'hydrogénant subit quelques modifications dans ses propriétés physiques :

| | |
|---|---|
| Il se dilate et sa densité tombe de | 12,38 à 11,79. |
| Sa ténacité est diminuée dans le rapport de | 100 à 81,89. |
| Sa conductibilité baisse de | 8,10 à 5,9. |

Le métal, de paramagnétique qu'il était, devient magnétique.

Mais ces changements s'expliquent tout aussi bien dans l'hypothèse d'un mélange intime de palladium libre avec une modification solide de l'hydrogène qui jouirait des propriétés physiques des corps métalliques. Si l'on admet que le palladium n'a pas éprouvé de contraction en fixant l'hydrogène, la comparaison des densités du palladium pur et du palladium hydrogéné conduit à 0,62 pour la densité de l'hydrogène absorbé, nombre supérieur à la densité du lithium.

Le fait que d'autres métaux, tels que le platine et le fer, agissent dans le même sens que le palladium, bien que moins énergiquement, vient à l'appui de l'exclusion d'une véritable combinaison.

D'après les expériences de MM. Troost et Hautefeuille, en soumettant du palladium hydrogéné à une température de 100 degrés dans un espace vide et en enlevant successivement du gaz au moyen d'une pompe à mercure, la tension diminue à chaque soustraction tant que le volume d'hydrogène fixé est supérieur à 600 fois le volume du palladium. A partir de cette limite, la tension se maintient constante pour une même température, quel que soit le volume d'hydrogène restant. Ces savants concluent d'après cela à une combinaison définie de palladium et d'hydrogène, contenant 1 volume de palladium solide et 600 volumes d'hydrogène gazeux, et répondant à la formule PdH, le surplus de l'hydrogène absorbé se trouvant à l'état de dissolution (voir *Dissociation*).

Les résultats précédents peuvent s'interpréter autrement. On sait, grâce à d'autres travaux de MM. Troost et Hautefeuille, que les modifications allotropiques solides ou liquides, susceptibles de se convertir en modifications gazeuses, ont une tension maximum et constante de transformation pour chaque température, à partir du point où le phénomène commence. On peut donc admettre que tant qu'il y a moins de 600 volumes d'hydrogène fixé pour 1 volume de palladium, la modification métallique de l'hydrogène conserve une stabilité constante et indépendante de l'excès de palladium, qui se traduit par une tension de dissociation également constante pour une même température.

A partir de cette limite, l'influence *nécessaire* du métal s'affaiblit de plus en plus, et la tension maximum pour une même température va en croissant. Cette limite d'influence correspond au rapport des poids atomiques; c'est ce qui rapproche l'occlusion d'une combinaison; mais il n'en résulte pas forcément que le palladium lui-même ait éprouvé un changement d'état.

Quoi qu'il en soit, l'absorption de l'hydrogène ne peut être tout à fait comparée ni à un changement allotropique, ni à une combinaison chimique proprement dite; elle se trouve placée entre les deux ces phénomènes et participe des caractères de l'un et de l'autre

avec raison que Graham a proposé les noms spéciaux d'occlusion et d'hydrogène occlus pour indiquer qu'il s'agit d'un fait nouveau et ne rentrant pas dans les catégories connues.

*Raies.* — L'hydrogène observé dans un tube de Geissler fournit un spectre de raies déliées que l'on peut élargir en se servant de l'électricité à haute tension ou en rétrécissant la partie étranglée du tube lumineux.

A mesure que la pression du gaz augmente, les raies s'élargissent et finissent par former un spectre continu; on peut alors les amincir en diminuant la force de la bobine et en rapprochant les électrodes.

L'hydrogène ne donne que le spectre secondaire. Voici les longueurs d'onde des raies observées (fig. 170) :

| | Longueur d'onde. |
|---|---|
| α Très-vive | 656,2 |
| β Bande diffuse avec milieu vif. | 486,1 |
| γ Très-diffuse | 434 |
| δ Bande faible, diffuse, milieu. | 410 |

*État naturel.* — L'hydrogène libre ne se rencontre que dans les émanations volcaniques. Bunsen en a reconnu la présence dans les exhalaisons gazeuses des fumeroles d'Islande.

Un gaz recueilli à Reykjahlich, tout au nord de l'Islande, au milieu du sol boueux et brûlant d'un vaste champ de fumeroles, renfermait :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique | 50,00 |
| Hydrogène | 25,14 |
| Hydrogène sulfuré | 24,12 |
| Azote | 0,72 |

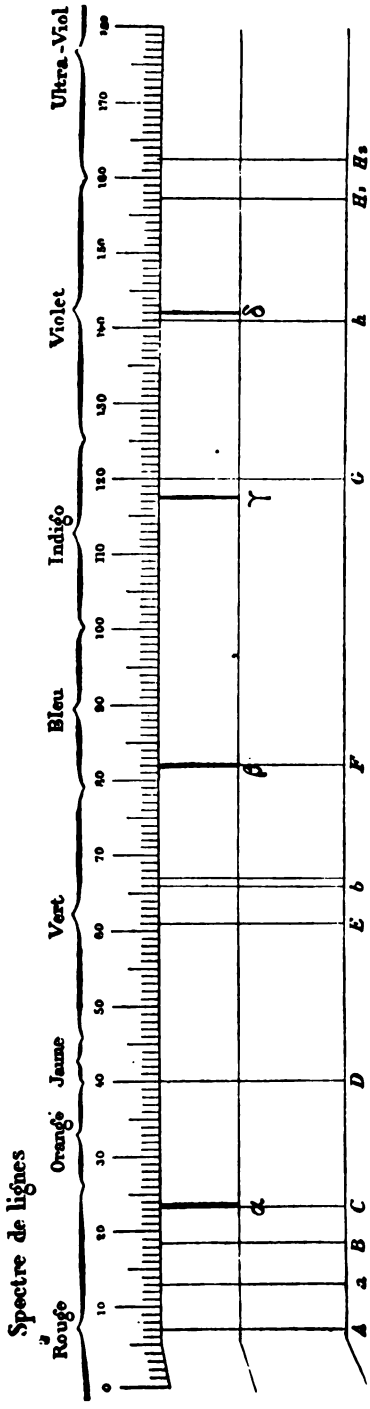



Fig 170. — Hydrogène

Le gaz provenant de lagoni de la solfatare de Krisovick contenait :

| | | |
|---|---|---|
| Acide carbonique. . . . . | 88,54 | 86,92 |
| Hydrogène. . . . . | 7,87 | 8,36 |
| Hydrogène sulfuré. . . . . | 1,79 | 3,28 |
| Azote. . . . . | 1,80 | 1,44 |

Dans cette localité, la principale source de vapeurs s'élance avec une telle violence hors de l'amas pierreux formant le flanc de la colline, qu'elle jaillit à quelques centaines de pieds de hauteur au-dessus du groupe principal des sources de la vallée, en entraînant des pierres pesant près d'un kilogramme. Ce jet contient, sur 100 parties, 82,30 de vapeur d'eau et 17,70 de gaz formé de :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique. . . . . | 87,43 |
| Hydrogène. . . . . | 4,30 |
| Acide sulfhydrique. . . . . | 6,60 |
| Azote. . . . . | 1,67 |

Ce seul jet dégagerait donc en vingt-quatre heures 12 kilogrammes d'hydrogène pur.

Les fumeroles de la Toscane contiennent également de l'hydrogène.

Le spectre solaire offrant avec évidence les raies renversées de l'hydrogène et les raies directes étant observées dans le spectre des protubérances, on ne peut douter, vu la haute température de l'atmosphère du soleil, que celle-ci ne contienne de l'hydrogène libre. Il en est de même pour certaines étoiles fixes.

C'est surtout dans l'eau, qui forme une partie importante de la terre, que l'hydrogène se trouve accumulé en fortes proportions, combiné à l'oxygène dans le rapport de 1/9 pour 8/9 d'oxygène.

Les matières organiques et les produits qui en dérivent, tels que bitumes, pétroles, houilles, lignites, anthracites, gaz des marais, renferment toutes de l'hydrogène uni à du carbone, ou à du carbone et de l'oxygène.

Parmi les combinaisons naturelles d'hydrogène nous pouvons encore citer l'ammoniaque, formée d'azote et d'hydrogène.

*Préparation.* — L'eau $H^2O$ ou certains composés hydrogénés, tels que les acides chlorhydrique ClH, sulfurique hydraté $SO^4H^2O$, sont utilisés comme sources d'hydrogène.

La décomposition électrolytique de l'eau rendue conductrice par addition d'acide sulfurique fournit au pôle négatif de l'hydrogène *très-pur* (fig. 171).

Au lieu de faire intervenir le courant électrique, on peut mettre en présence de l'eau certains corps qui la décomposent en s'emparant de

son oxygène, soit à la température ordinaire, comme le potassium et le sodium, soit au rouge, comme le fer, le zinc, le carbone.

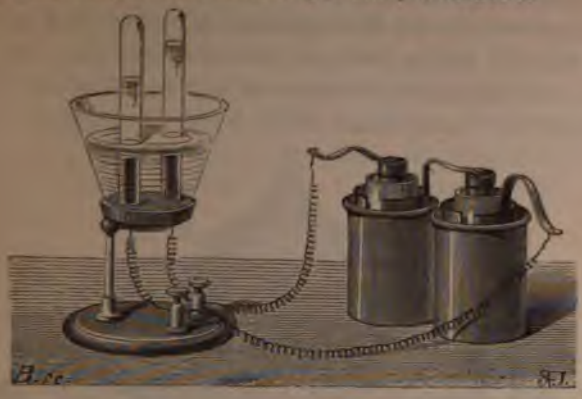


Fig. 171. — Décomposition de l'eau par la pile.

On projette sur l'eau un fragment de sodium et on l'enfonce au dessous de la surface du liquide au moyen d'une petite capsule concave

Fig 172. — Préparation de l'hydrogène par le sodium.

en toile métallique fixée à une tige en fer (fig. 172). Tant que le métal n'est pas entièrement dissous, on voit se dégager de nombreuses bulles de gaz hydrogène, que l'on peut recueillir dans une éprouvette. Dans cette

expérience, on évitera l'emploi de fragments de sodium couverts de l'e duit qui se forme toujours à leur surface dans l'huile de naphte mal épur qui pourraient occasionner des explosions au contact de l'eau; la surf du métal doit être rendue nette par une section fraîche. On peut enc faire usage d'un amalgame de sodium (alliage de sodium et de mercur

Un courant de vapeur d'eau dirigé à travers un tube en grès, e

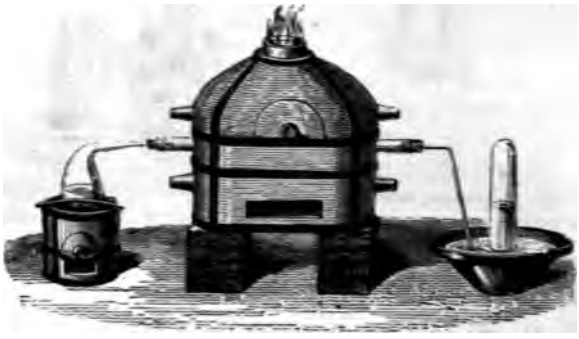


Fig. 173. — Décomposition de l'eau par le fer.

porcelaine ou en fer, chauffé au rouge et contenant de la tournure de fer ou des fils de fer réunis en paquets ou en faisceaux, se décompose en hydrogène que l'on recueille à l'autre extrémité au moyen d'un tube adducteur se rendant sur une cuve à eau, et en oxygène qui s'unit au fer pour donner de l'oxyde magnétique $Fe^3O^4$ (fig. 173) :

$$[(H^2O)^4 + Fe^3 = H^8 + Fe^3O^4].$$
$$4HO + Fe^3 = Fe^3O^4 + H^4.$$

L'eau est renfermée dans une petite cornue fixée à l'autre extrémité du tube et portée à l'ébullition.

Si le fer ou le zinc sont chimiquement purs, il en sera de même de l'hydrogène obtenu; mais comme ces métaux, le fer surtout, contiennent généralement du carbone, le gaz est souillé par de l'oxyde de carbone.

Ces procédés ne sont appliqués qu'exceptionnellement. La méthode suivante est moins coûteuse et permet de préparer l'hydrogène à froid et instantanément.

Elle est fondée sur l'action exercée sur l'eau par le zinc ou le fer en présence des acides forts, tels que les acides chlorhydrique, sulfurique, acétique, etc.

Les métaux précédents, qui n'agissent sur l'eau seule qu'à une température élevée, la décomposent à froid et mettent l'hydrogène en liberté dès qu'ils se trouvent en présence d'un acide susceptible de s'unir à l'oxyde métallique formé aux dépens de l'eau. La même chose arrive

avec les alcalis, si l'oxyde métallique qui tend à se former est capable de s'unir à eux. Ainsi le zinc divisé décompose l'eau aussi bien sous l'influence de la potasse, de la soude, de la chaux, qu'au contact des acides. Il en est de même de l'étain, qui dégage de l'hydrogène sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou des lessives alcalines.

Ces réactions sont aussi interprétées autrement. Le métal se substituerait simplement à l'hydrogène entrant dans la constitution de l'acide. Les équations suivantes rendent compte des phénomènes :

$$[2(ClH) + Fe = H^2 + FeCl^2].$$
$$[2(ClH) + Zn = H^2 + ZnCl^2].$$
$$[SO^5H^2O + Zn = SO^5ZnO + H^2].$$
$$SO^5HO + Zn = SO^5ZnO + H.$$

Pour préparer l'hydrogène dans les laboratoires, on introduit du zinc grenaillé ou en lames découpées dans un flacon à deux tubulures. L'une d'elles est munie d'un tube droit plongeant jusqu'au fond et portant un entonnoir à son orifice supérieur, et l'autre d'un tube de dégagement à trois angles droits (fig. 174).

Fig. 174. — Préparation de l'hydrogène.

En versant de l'acide sulfurique étendu de 5 à 6 parties d'eau, ou de l'acide chlorhydrique du commerce, également étendu de 2 à 3 parties d'eau, on voit le dégagement d'hydrogène se faire immédiatement avec effervescence. On attend quelques minutes, pour laisser au gaz produit le temps d'expulser l'air contenu dans le vase, puis on recueille l'hydrogène. Si le zinc employé est tout à fait pur, l'acide sulfurique dilué ne l'attaque que très-faiblement ou pas du tout; mais il suffit de verser par le tube de sûreté quelques gouttes d'eau saturée de sulfate de cuivre pour voir la réaction commencer, dès qu'il s'est formé un couple voltaïque par le dépôt, à la surface du zinc, d'une légère couche de cuivre. L'opérateur réglera les additions successives d'acide de manière à maintenir un dégagement régulier, ni trop lent ni trop tumultueux. Dans ce dernier cas, le liquide mousserait fortement et déborderait. Il convient également de refroidir le flacon à réaction, en l'immergeant dans l'eau froide. La température tend, en effet, à s'élever, et si l'on atteint cer-

taines limites, l'hydrogène décompose l'acide sulfurique et donne de l'hydrogène sulfuré.

Du reste, à moins que le zinc et l'acide employés ne soient purs, le gaz obtenu est toujours souillé par de petites quantités de substances étrangères (hydrogène sulfuré, hydrogène arsénié, hydrogène carboné; ce dernier apparaît surtout en forte proportion lorsqu'on remplace le zinc par du fer carburé). Ce cas se présentant le plus souvent, on est amené à purifier l'hydrogène une fois formé. On y arrive en dirigeant le gaz dans une série de flacons laveurs ou de tubes en U, contenant des substances aptes à absorber les matières étrangères. Ces substances sont employées en solutions dont on imprègne de la ponce calcinée placée dans les tubes en U, afin d'augmenter les surfaces de contact du gaz avec les corps actifs. Au moyen de la lessive de potasse, on arrête les projections de liqueur acide; l'hydrogène sulfuré est éliminé par l'acétate de plomb, l'hydrogène arsénié par le nitrate d'argent, l'hydrogène phosphoré par le sublimé corrosif.

Pour être absolument certain d'avoir de l'hydrogène pur, il convient de faire passer le gaz à travers un tube rougi, contenant du cuivre en tournure; les moindres traces d'hydrogène arsénié, phosphoré, sulfuré, sont ainsi enlevées.

Quant aux carbures d'hydrogène volatils ou gazeux, la ponce imbibée d'acide sulfurique fumant les retient; mais il vaut mieux éviter l'emploi du fer, qui en donne une proportion trop sensible, et faire usage du zinc. On termine par l'action de corps déshydratants (chlorure de calcium sec, ponce sulfurique).

L'appareil de la figure 175 permet de préparer l'hydrogène d'une manière intermittente.

Il se compose de deux flacons tubulés par le bas et d'une dimension variable selon le but que l'on se propose.

Dans les grands laboratoires, il est bon d'employer des flacons de 8 à 10 litres de capacité, afin de disposer d'une grande quantité d'hydrogène, sans avoir à toucher au contenu.

Ces deux vases sont réunis l'un à l'autre par les tubulures inférieures au moyen d'un gros caoutchouc, long et fort, qui coiffe ces tubulures et s'y trouve fixé par des lanières en caoutchouc fortement serrées. Cette disposition permet d'élever l'un des flacons à la hauteur du bord supérieur de l'autre et de l'y maintenir par un support en bois. Ce flacon reçoit de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. L'autre est garni à la partie inférieure, sur une hauteur de 1 à 2 centimètres au-dessus de la tubulure du bas, d'une couche de fragments de porcelaine ou de coke, sur laquelle on empile du zinc grenaillé ou en lames découpées, de manière à remplir presque entièrement le vase. A la tubu-

lure supérieure du flacon à zinc on adapte, par un bouchon en caoutchouc, un tube en cuivre jaune ou en verre muni d'un robinet. Ce tube sert à l'écoulement de l'hydrogène, qui se rend dans les appareils purificateurs et dans les gazomètres ou les vases où on doit l'utiliser.

Supposons le flacon à acide dans sa position élevée, son fond étant un peu au-dessous de la tubulure supérieure du flacon à zinc. Tant que le robinet est fermé, le liquide ne peut pénétrer dans celui-ci et se mettre en contact avec le zinc. En ouvrant le robinet, l'air s'échappe, le

Fig. 175. — Appareil de M. Deville pour la préparation intermittente de l'hydrogène.

liquide monte et la réaction commence. Si l'on veut interrompre l'opération, on n'a qu'à fermer de nouveau l'issue du gaz. Celui-ci, en continuant à se dégager, refoule le liquide acide dans le flacon vide que l'on mettra à cet effet au même niveau que l'autre. L'acide chlorhydrique convient mieux que l'acide sulfurique, parce que la grande solubilité du chlorure de zinc empêche la formation de cristaux susceptibles d'obstruer le tube en caoutchouc.

On emploie encore d'autres dispositifs, différemment construits, mais fondés sur les mêmes principes.

M. Giffard a imaginé et fait connaître d'ingénieux appareils destinés à la fabrication industrielle de l'hydrogène, en vue de ses applications aux aérostats. La production du gaz se fait soit par l'action des acides sur le fer, soit par la décomposition de l'eau par le même métal. Le lecteur trouvera des détails sur ce sujet dans le volume de l'*Association française pour l'avancement des sciences de l'année* 1877, ainsi que dans la brochure de M. Tissandier, *le Grand Ballon captif de M. H. Giffard*.

L'appareil qui a servi à gonfler et à alimenter le ballon captif de l'Exposition de 1878 se compose (fig. 176) d'un générateur A dans lequel on introduit la tournure de fer au moyen d'un plan incliné B pouvant basculer à volonté.

Celle-ci tombe dans le large conduit C disposé comme le gu
d'un haut fourn
fermé hermétiqu
par un couvercl
l'on soulève, a
ment du rempl
au moyen d'une
enroulée sur la
lie D.

La tournure d
remplit le vase
qu'à une plaque
rieure percée de
et formant double

L'acide sulfuri
versé dans le
voir O; une pe
le fait monter du
bassin Q pourvu
flotteur à niveau;
il se rend dans un
oblong *b*, tandis
l'eau arrive dans
vase semblable *b* p
à droite de la fig
L'écoulement en d
convenables de l
et de l'acide est r
mécaniquement et
mélange des deux
quides s'effectue
leur passage à tra
une colonne verti
munie de chicanes,
il se rend dans la
tie inférieure du
producteur. La sol
de sulfate de fer
coule par un tub
phon dans le
veau L et de là da

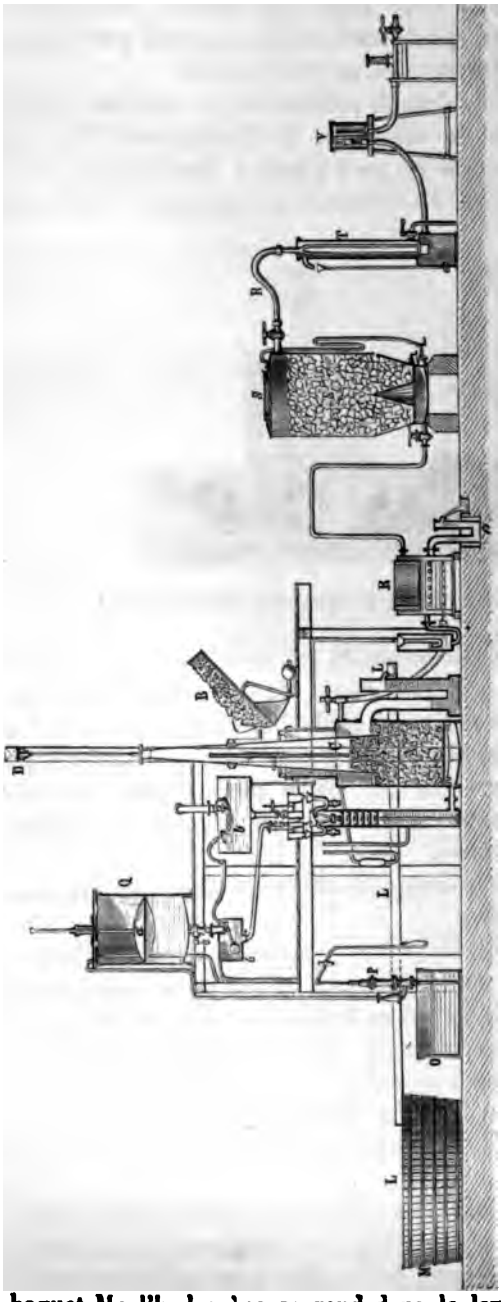


Fig. 176. — Appareil à hydrogène de M. Giffard.

baquet M; l'hydrogène se rend dans le lavoir R en s'échappant

vers une série de tubes percés de trous et immergés dans l'eau, puis dans le dessiccateur S, ou grand cylindre rempli de chaux vive. Un conduit l'amène de là dans le réfrigérant T et dans la cloche V où une ingénieuse disposition permet de mesurer le débit. Enfin il est emmagasiné, soit dans un gazomètre, soit dans le ballon.

*Propriétés chimiques de l'hydrogène.* — L'hydrogène libre est un gaz combustible; il s'unit directement et facilement à l'oxygène, au chlore, au brome et même à l'iode, au soufre, au sélénium et au carbone; avec les autres métalloïdes, l'union n'est réalisée qu'indirectement. On a cependant constaté que l'effluve et l'étincelle électriques déterminent la formation de petites quantités d'ammoniaque $AzH^3$ dans un mélange d'azote et d'hydrogène.

Les métaux alcalins, potassium et sodium, chauffés dans une atmosphère d'hydrogène, s'unissent à ce corps et forment des hydrures de formules $NaH^2$, $KH^2$. Nous rappelons également l'hydrure de palladium $PdH$, qui peut à la rigueur être envisagé comme une combinaison. Les autres hydrures métalliques ne prennent naissance qu'indirectement et sous l'influence de l'hydrogène naissant.

Nous développerons, lors de l'étude de chaque élément, les particularités qui accompagnent sa combinaison avec l'hydrogène et les conditions qui la déterminent.

*Applications.* — L'hydrogène est utilisé, en raison de sa faible densité, pour gonfler les ballons. Mélangé à l'oxygène dans les proportions de combinaison, il brûle en dégageant beaucoup de chaleur. La température de la flamme s'élève à environ 2500 à 2800 degrés dans les conditions les plus favorables et à la pression ordinaire. On tire parti de ce fait pour opérer la fusion des corps réfractaires, tels que les métaux du groupe du platine. Cette application trouvera sa place dans le chapitre réservé à la combustion. Enfin l'hydrogène sert dans les laboratoires comme moyen de réduction; l'emploi de l'hydrogène naissant pour transformer les composés organiques est très-fréquent.

*Équivalent, poids atomique.* — L'équivalent ou le poids atomique de l'hydrogène a été pris comme unité. Il n'y aurait donc pas lieu de chercher comment il a été déterminé. Cependant nous devons rappeler que ce n'est pas de prime abord que l'hydrogène a servi de base au système des poids atomiques. Ceux-ci avaient d'abord été calculés par rapport à celui de l'oxygène pris égal à 100 ou 1. Ce n'est qu'à la suite de la remarque faite par le docteur Prout de la divisibilité de la plupart des équivalents ou poids atomiques par 12,50, équivalent de l'hydrogène, que l'on simplifia tous les nombres proportionnels par cette division. La mesure de l'équivalent de l'hydrogène se confond avec celle de l'équivalent de l'oxygène. L'un ou l'autre, le second étant pris égal

à 1, s'établissent d'après la composition centésimale de l'eau. N terons cette question en détail lorsque nous nous occuperons lyse quantitative de l'eau.

En se fondant sur la composition en volumes de l'eau qui 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène, ainsi que poids spécifiques des deux gaz déterminés par Biot et Arago, avait d'abord pris pour équivalent de l'hydrogène le nombre Ayant reconnu, par la comparaison du poids de l'oxygène en l'hydrogène aux oxydes métalliques au poids de l'eau formée, nombre 13,2676 était trop fort, l'illustre chimiste suédois entr 1819, en commun avec Dulong, de nouvelles expériences sur la sition de l'eau et la densité de l'oxygène et de l'hydrogène, dans ratoire de Berthollet à Arcueil. Les deux savants se servirent de thode de réduction d'un poids connu d'oxyde de cuivre, suivi pesée de l'eau formée. Ils trouvèrent le nombre 12,48, qui fut c par la comparaison des poids spécifiques.

M. Dumas adopta cette même méthode en 1842 et la perfection résultats sont compris entre 12,481 et 12,515, nombres entre l tombe celui de 12,50, dont on fait généralement usage si O= qui conduit à H=1 pour O=8 ou $\theta$=16.

*Analyse.* — L'hydrogène libre est toujours sous forme de raison de sa faible solubilité. On le reconnaît à ses caractères ph et à la propriété de brûler avec une flamme très-pâle, en dom l'eau. Lorsqu'il est mélangé à d'autres gaz combustibles ou no plus difficile d'en mettre la présence en évidence. Avec des c d'hydrogène, par exemple, l'analyse eudiométrique quantitati seule fournir le moyen de résoudre la question. Nous réser sujet, qui sera traité au chapitre consacré spécialement à l'anal gaz et des mélanges gazeux.

# CHAPITRE II

## EUXIEME FAMILLE — FAMILLE DU CHLORE OU DES HALOGÈNES

### FLUOR — CHLORE — BROME — IODE

---

s caractères généraux les plus tranchés des éléments de cette fa
se résument comme il suit :

Leurs tendances électronégatives sont très-prononcées.

Ils ont une affinité marquée pour l'hydrogène et les métaux, et ne
sent qu'indirectement à l'oxygène, généralement avec absorption
aleur.

Un volume gazeux de chacun de ces corps s'unit à un volume
drogène. La combinaison s'effectue sans condensation et jouit de
iétés acides énergiques.

s poids atomiques adoptés se confondent avec les anciens équi-
ts.

**Fluor.** — Fl = 19.

Fluor (phthore, de φθορά, destruction).

« On appelle fluor un corps qu'on n'a point encore pu isoler et qui, s l'acide fluorique des anciens chimistes, est combiné avec de ydrogène. Le fluor se trouve dans le règne minéral assez fréquem- nt combiné avec du calcium; on nomme cette combinaison spath- r ou chaux fluatée; plus rarement on le trouve combiné avec du , du cérium, de l'yttrium, de l'aluminium, du magnésium et du ium. Un très-grand nombre de minéraux en contiennent de petites ntités, par exemple le mica, l'amphibole, la paranthine, presque s les phosphates, etc. On en rencontre même des traces dans l'émail s dents et dans les os des animaux.

« Humphry Davy a fait plusieurs tentatives pour isoler le fluor. Il a posé dans un vase de verre du fluorure argentique à l'action du chlore eux. Le chlore se combina avec l'*argent*; mais le fluor fut absorbé

par le verre, et à sa place il y eut de l'oxygène mis en liberté fluor avait séparé de la silice et de la soude du verre. Lorsq tenta cette même expérience dans un vase en platine, le métal vrit de fluorure platinique. Il imagina ensuite de faire faire seaux de spath-fluor pour recueillir le fluor qu'il espérait dé fluorure de phosphore, en le faisant brûler dans du gaz oxyg mais j'ignore s'il a jamais donné suite à ce projet. Aimé a c dégager le fluor de sa combinaison avec l'argent, en exposant rure argentique à l'action du chlore gazeux dans un vase recouvert intérieurement de caoutchouc, qui du moins n'est pas par le chlore. Il se forma du chlorure argentique; mais le cao composé de carbone et d'hydrogène, fut privé de son hydrogèn fluor, qui se transforma en acide fluorhydrique, en même temp caoutchouc se carbonisa autour du chlorure argentique. Les frè tentèrent d'isoler le fluor dans un vase en spath-fluor. Il est a bable qu'ils aient réussi, mais pas de manière à nous faire conn propriétés du fluor, si ce n'est celle d'affecter, selon toute ap l'état gazéiforme (Berzélius). »

Depuis près de quarante ans, époque à laquelle Berzélius écr lignes, la question du fluor n'a guère fait de progrès, malgré breuses tentatives. Louyet a cru isoler le radical des fluorures tion du chlore sec ou de l'iode sur le fluorure d'argent ou de r dans des vases de spath-fluor. Ces sels sont très-difficiles à anhydres et tout à fait exempts d'eau; aussi se décomposent-ils lement pendant la dessiccation. Le fluor de Louyet constituait incolore en couches minces, non décolorant, décomposant fa l'eau et attaquant tous les métaux, excepté l'or et le platine, a action faible sur le verre.

M. Fremy a reconnu que par l'électrolyse des fluorures anhy dus dans des vases en platine, avec des électrodes en plati dégage au pôle positif un gaz qui corrode fortement la lame de servant d'électrode. Ces expériences sont très-difficiles à mene que le métal du fluorure perfore rapidement les récipients. Ce en fondant du fluorure de potassium pur dans une cornue tul platine, dont le métal servait de pôle négatif, le pôle positif, for gros fil de platine, plongeant dans le sel liquide, M. Fremy a vu rure se décomposer rapidement. Le fil de platine s'usait très- suite de la formation de fluorure de platine, qui lui-même ne ta à se décomposer par la chaleur, en produisant de la mousse de En même temps, il se dégageait par le col de la cornue un ga qui déplaçait l'iode des iodures et décomposait l'eau en produ l'acide fluorhydrique. Il est probable, d'après cela, que tout a

enait du fluor libre. Du
xpériences de M. Fremy
avec celles de Louyet et
ent.
ion de l'iode *sec* sur le
argent sec, dans un vase
rre parfaitement dessé-
merer a obtenu de l'io-
gent et un gaz incolore
ent absorbable par la po-
c production de fluorure
um, d'eau oxygénée et de
de potassium.
de ces résultats incom-
s ne pouvons insister sur
physique du fluor, dont
n est démontrée que par
es combinaisons.
se spectroscopique de la
de l'étincelle électrique
ans les composés volatils
ournit quelques raies spé-
paraissent appartenir au
177).
gueurs d'onde correspon-
nt d'environ

86, 678), β 640, γ 623;

86 est la plus marquée.
nt de vue chimique, il est
e le fluor est l'élément le

logie avec l'acide chlor-
on a donné à l'acide fluor-
la formule FlH, et admis
formé de volumes égaux
ne et de fluor gazeux,
condensation; de là dé-
le fluor le poids atomique
lent Fl = 19.
lent du fluor avait été

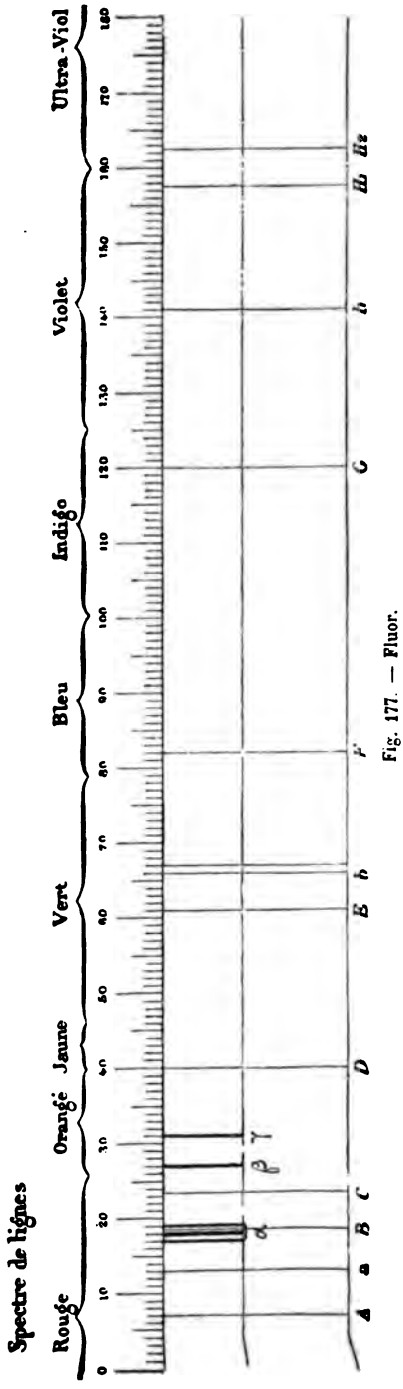


Fig. 177. — Fluor.

établi par Berzélius en déterminant la dose de sulfate de chaux obtenu en décomposant, par l'acide sulfurique et à une douce chaleur, un poids connu de fluorure de calcium naturel très-pur et bien cristallisé. Berzélius avait trouvé ainsi que 100 parties de spath-fluor donnent 174,9, 175,0, 175,1 de sulfate de chaux, d'où l'on tire 18,85 pour l'équivalent ou le poids atomique. Il reconnaissait cependant que ce nombre réclamait de nouvelles vérifications, ayant été obtenu avec un produit naturel dont la pureté pouvait ne pas être absolue. Cette question a été reprise par Louyet qui fut conduit au nombre 19, par M. Fremy dont les expériences semblaient confirmer celles de Berzélius, et enfin par M. Dumas. Ce dernier a opéré, comme Louyet, avec du fluorure de calcium naturel, exceptionnellement pur, et des fluorures artificiels de sodium et de potassium qu'il convertissait en sulfates. La décomposition des fluorures alcalins par l'acide sulfurique s'opère facilement; mais elle est accompagnée d'une tendance de la masse à grimper jusqu'au couvercle du creuset en platine. On y obvie en plaçant dans l'intérieur du creuset un chandelier portant deux diaphragmes formés de toiles métalliques en platine, qui arrêtent le sulfate. Les trois déterminations de M. Dumas conduisent aux nombres 18,96, 18,98, 19,00, s'accordant avec les résultats de Louyet[1].

La forme donnée à ses combinaisons en fait un élément monovalent, électronégatif, de la famille du chlore.

Les composés du fluor dérivent tous de l'acide fluorhydrique par des substitutions de divers corps à l'hydrogène, en proportions équivalentes.

On ne connaît pas de composés oxygénés.

### Chlore. — Cl = 35,5.

La découverte du chlore (χλωρός, jaune-verdâtre) remonte à la fin du siècle dernier (1774). Elle est généralement attribuée à Schéele, qui en détermina les principales propriétés. C'est en étudiant un minéral connu sous le nom de *manganèse* (bioxyde ou peroxyde) et en le mettant en contact avec l'acide muriatique (acide chlorhydrique) que l'illustre chimiste suédois vit se dégager ce gaz jaune à odeur suffocante.

Hoefer fait observer dans son *Histoire de la chimie* que peut-être Glauber avait déjà entrevu le chlore; celui-ci dit, en effet, que par l'action de l'esprit de sel sur les terres métalliques on obtient un gaz couleur de feu qui attaque tous les métaux.

1. Fremy, *Mémoire sur les fluorures* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLVII, p. 1 et suivantes). — Dumas, *Mémoire sur les équivalents* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LV, p. 169). — Louyet, *Recherches sur le fluor* (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXIV, p. 239; *Comptes rendus*, t. XXII, p. 960; t. LXX, p. 234).

Imbu des idées de l'époque sur la nature des corps, Schéele donna au nouveau produit le nom d'*acide marin déphlogistiqué.*

Un peu plus tard, après la révolution provoquée par les travaux d Lavoisier, le chlore fut considéré non comme un corps simple, mais comme de l'acide muriatique oxygéné. Cette manière de voir reposait sur un fait observé par Berthollet, savoir que la solution aqueuse de chlore exposée à la lumière dégage de l'oxygène et fournit de l'acide muriatique. L'acide muriatique était lui-même considéré comme une combinaison d'oxygène avec un radical inconnu (radical ou base muriatique). En effet, tous les acides, à cette époque, étaient envisagés comme des composés de l'oxygène. Pour Gay-Lussac lui-même, dans ses premières publications, le chlore était un peroxyde d'acide muriatique. Aussi bien, son mode de production et ses réactions s'expliquent assez clairement dans cette hypothèse pour qu'elle ait encore trouvé des défenseurs à l'époque actuelle. Schoenbein l'a soutenue pendant toute sa vie.

Cependant Gay-Lussac et Thénard tentèrent en vain de réduire le chlore par le charbon chauffé au rouge. Lorsque celui-ci ne contient pas d'hydrogène, on n'obtient pas trace d'acide chlorhydrique; tout en maintenant l'ancienne opinion sur la nature de ce gaz, ils ne purent s'empêcher de dire que les faits observés s'expliquaient naturellement dans l'hypothèse du chlore élémentaire. Humphry Davy, en 1810, arrive à la même conclusion; mais, sans se laisser effrayer par les conséquences qui en découlent, il n'hésite pas à dire que l'oxygène n'est pas indispensable à la production des acides, que l'acide muriatique est un composé de chlore et d'hydrogène, et se fait le champion résolu de la nature simple du corps auquel il donne le nom de *gaz chlorique.* Son opinion fut bientôt adoptée par les chimistes français et par Gay-Lussac, qui remplaça le nom de gaz chlorique par celui de *chlore* (1813). Berzélius refusa longtemps d'adopter la nouvelle théorie de Davy sur la constitution de l'acide muriatique et du chlore; il y voyait avec peine la cause d'une révolution complète ou partielle dans la manière d'envisager la nature des sels.

Voici, du reste, avec plus de détails, les idées que l'on se faisait au commencement du siècle sur l'acide chlorhydrique et le chlore. Le gaz acide chlorhydrique était envisagé comme l'hydrate d'un acide anhydre hypothétique, non isolable, composé d'un radical inconnu, *muriaticum,* et d'oxygène. Le chlore ou superoxyde muriatique représentait une combinaison anhydre de *muriaticum,* avec plus d'oxygène qu'il n'y en a dans l'acide muriatique anhydre.

On expliquait ainsi la production des chlorures métalliques par l'action du chlore sur un métal : l'oxygène en excès se fixant au métal et l'oxyde formé s'unissant à l'acide muriatique anhydre pour donner un

chlorure ou plutôt un muriate. Avec l'acide chlorhydrique gazeux, c'était l'oxygène de l'eau fixée à l'acide anhydre qui s'unissait au métal, tandis que l'hydrogène était mis en liberté.

Les formules suivantes feront mieux saisir le sens de cette théorie.

Soit le muriaticum représenté par Mu. L'acide muriatique anhydre serait $Mu\,O^2$. L'acide chlorhydrique gazeux est représenté par la formule $Mu\,O^2.HO$. Le chlore ou acide muriatique anhydre suroxygéné devient $Mu\,O^2.O$.

Son action sur les métaux se formule par l'équation

$$Mu\,O^2.O + Me = Mu\,O^2.Me\,O \text{ (muriate d'oxyde).}$$

La réaction de l'acide chlorhydrique sur les métaux s'exprime par l'équation

$$Mu\,O^2.HO + Me = Mu\,O^2.Me\,O + H.$$

On voit que cette théorie est très-ingénieuse et répondait aux faits connus jusqu'alors; elle suffirait même à l'interprétation des phénomènes de substitutions chlorées de la chimie organique. $Mu\,O^2.O$ remplacerait l'hydrogène comme le fait l'acide hypoazotique $Az\,O^4$ ou $Az\,O^2$, et l'on aurait

$$C^m H^n + (Mu^2 O.O)^2 = C^m H^{n-1} (Mu\,O^2 O) + Mu\,O^2.HO.$$

Elle a même l'avantage de rendre compte de la grande analogie qui existe entre les sels métalliques et les chlorures correspondants. Cependant la résistance du chlore à la décomposition et l'influence de découvertes successives, rendant de moins en moins probable la théorie du muriaticum, firent perdre à celle-ci, vers 1821, son plus sérieux appui. Berzélius finit par se ranger à l'opinion de Davy.

Si nous nous en tenons à la définition donnée de l'élément, il est évident que le chlore doit être rangé parmi les corps simples, que l'on garde ou non l'arrière-pensée de sa nature composée, en se fondant sur certaines anomalies dans les propriétés physiques.

*Propriétés physiques.* — Dans les conditions ordinaires de température et de pression, le chlore est gazeux et possède une couleur jaune foncé ou jaune-verdâtre. Son odeur est forte, spéciale et irritante. Il ne peut être respiré, même dilué avec de l'air, sans provoquer une vive irritation des voies respiratoires et des accès violents de toux pouvant amener des vomissements; son effet se prolonge assez longtemps après qu'on est soustrait à son influence. Le goût et l'odorat subissent une perturbation prononcée. Si l'inhalation a été un peu forte, les symptômes peuvent aller jusqu'à la suffocation et à l'hémoptysie.

Le gaz chlore se liquéfie à 0° sous une pression de 6 atmosphères, et

à 12°,5 sous une pression de 8,5 atmosphères. Sa densité par rapport à l'air est 2,4482 selon Bunsen, et 2,4502 selon Regnault; par rapport à l'hydrogène, elle est 35,5. Le poids d'un litre de chlore est de 3gr,170. Sa chaleur spécifique en poids est égale à 0,1210; en volume à 0,2962. La chaleur spécifique en volume du chlore est donc supérieure à celle des autres gaz simples (oxygène, azote, hydrogène), pour lesquels elle varie seulement de 0,240 à 0,235.

Pour obtenir les raies spectrales du chlore, on fait éclater l'étincelle dans le gaz à la pression ordinaire. La machine de Holtz donne des raies moins diffuses que la bobine. Le moyen le plus simple est d'employer un tube muni de fils de platine placés en regard l'un de l'autre, à quelques millimètres de distance, et soudés dans le verre. On fait circuler le gaz dans le tube, et quand il est plein, on ferme à la lampe. L'étincelle est lumineuse, blanc-bleuâtre.

Voici les principales raies avec leurs longueurs d'onde (fig. 178) :

| | | Longueur d'onde. |
|---|---|---|
| α | Vive | = 611,0 |
| β | Vive | = 546,0 |
| | Vive | = 544,5 |
| | Très-vive | = 542,3 |
| | Vive | = 539,0 |
| γ | Très-vive, diffuse | = 521,6 |
| ε | Vive | = 510,1 |
| | Vive | = 507,5 |
| δ | Double, la seconde | = 492,0 |
| | | = 489,5 |
| ζ | | = 482,0 |
| | | = 481,0 |
| η | 3 raies | = 457 0 |

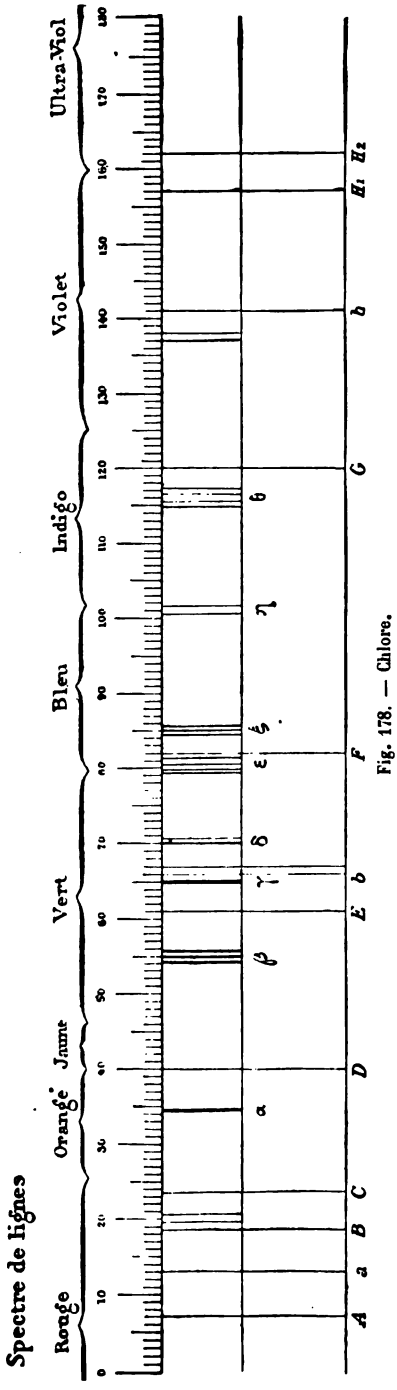



Fig. 178. — Chlore.

Cet élément ne donne pas de spectre primaire de bandes.

Le chlore est soluble dans l'eau. Le liquide saturé est jaune (en chlore).

VOLUME DE CHLORE ABSORBÉ POUR 1 VOLUME D'EAU.

| Température. | Gay-Lussac. | Pelouze. | Schönfeld. |
|---|---|---|---|
| 0°. | 1,44 | 1,80 | » |
| 3°. | 1,53 | » | » |
| 6°,5. | 2,10 | » | » |
| 7°. | 2,19 | » | » |
| 8°. | 3,07 | » | » |
| 10°. | 3,04 | 2,75 | 2,58 |
| 12°. | » | 2,60 | » |
| 15°. | » | » | 2,36 |
| 17°. | 2,42 | » | » |
| 20°. | » | » | 2,15 |
| 23°. | » | 2,10 | 1,95 |
| 30°. | » | 2,10 | 1,75 |
| 35°. | 1,61 | » | » |
| 50°. | 1,34 | 1,15 | » |
| 70°. | 1,02 | 0,65 | » |
| 100°. | » | » | » |

Ces expériences démontrent que le chlore n'obéit pas aux lois g rales de la solubilité des gaz; il offre un maximum vers 8 à 10°. Ros qui a étudié avec beaucoup de soin la solubilité du chlore dans l entre 13 et 38 degrés, a également observé des résultats qui ne cad pas avec les lois d'absorption des gaz. Les différences ne dépendent seulement de la tension propre du gaz chlore, mais encore de la na du mélange gazeux employé; elles restent constantes entre les lim de température indiquées pour les mélanges de chlore et d'acide ca nique; elles diminuent au contraire rapidement à mesure que la t pérature s'élève pour les mélanges de chlore et d'hydrogène.

La manière insolite dont le chlore se comporte en présence de l' peut être mise sur le compte de la tendance qu'il possède à s'uni ce liquide, pour former un composé défini (hydrate de chlore).

Indice de réfraction, 1,000772.

Un procédé commode pour préparer les solutions de chlore consist faire arriver lentement le gaz au moyen d'un tube adducteur dans cornue D remplie d'eau et renversée de manière à reposer sur son dô comme le montre la figure 179. Les bulles qui en traversant le liq arrivent à la partie supérieure de la panse refoulent l'eau dans le mais en agitant doucement on détermine l'absorption. On peut a faire arriver le gaz dans un flacon aux deux tiers rempli d'eau et ag de temps en temps, en fermant le goulot avec un bouchon après a retiré le tube. On arrête lorsque l'absorption cesse de se produire e provoquer la formation d'un vide partiel dans l'atmosphère du flacc

Le chlore liquéfié est jaune, oléagineux, assez mobile, d'une densité 1,33. Il bout à —33°,6 (Regnault). D'après MM. Loir et Drion, le chlore gazeux ne se condense que vers —50°, température que l'on obtient par l'évaporation rapide de l'acide sulfureux liquide sous l'influence d'un courant d'air.

On prépare facilement le chlore liquide en enfermant des cristaux d'hydrate de chlore dans l'une des branches d'un tube de Faraday, à

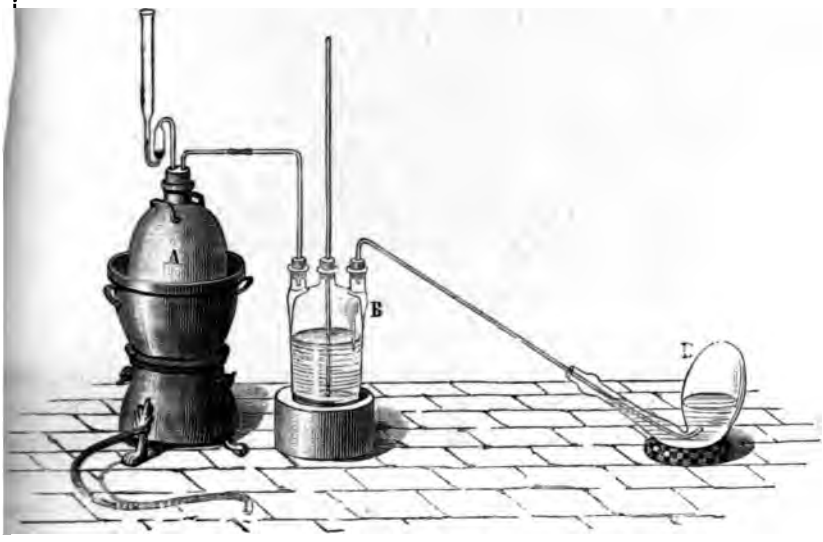



Fig. 179. — Appareil pour préparer l'eau de chlore.

parois épaisses. L'autre branche étant refroidie avec de l'eau, on chauffe l'hydrate vers 30°. Il se décompose en eau et chlore; ce dernier, en se comprimant, vient se liquéfier dans la branche froide.

D'après les expériences récentes de M. Isambert (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 481), la tension du chlore émis par l'hydrate est constante à une même température.

Les valeurs de ces tensions sont données par le tableau suivant :

| Température. | Tension en millim. |
|---|---|
| 0° | 230 |
| 5° | 481 |
| 10°,1 | 832 |
| 14°,5 | 1400 |

La courbe qui relie l'ensemble des résultats se rapproche beaucoup de celle qui représente la dissociation du chlorure d'argent ammoniacal. A la pression ordinaire, l'hydrate de chlore ne peut se former en présence d'un excès d'eau qu'à une température inférieure à +9°.

[illegible] modification allotropique [illegible] du soleil. Des expériences [illegible]. Les différences ob[illegible] ne reposent sur aucu[illegible] que par une plus grande activité [illegible] à l'hydrogène dans l'obscurité, [illegible] dans son action sur la potasse et [illegible] mais on peut attribuer ces [illegible] par l'action du chlore [illegible] de la lumière.

[illegible] — [illegible] pas en liberté, mais sous forme de [illegible] avec le sodium, le potas[illegible] un élément assez répandu. L'eau [illegible] sa salure et sa densité au sel marin [illegible] des dépôts solides puissants [illegible] été rencontré en masses considé[illegible]

[illegible] — [illegible] sel marin, chlorure de sodium, [illegible] qui sert à l'obtention du chlore libre; mais ce [illegible] Nous verrons, quand nous traiterons de l'*acide* [illegible] *sulfate de soude*, que le sel marin, traité par [illegible] forme de soufre, d'oxygène et d'hydro[illegible] de l'hydrogène : on obtient un gaz (gaz [illegible] de chlore et d'hydrogène et un sel (sulfate [illegible] soufre, d'oxygène et de sodium, d'après l'équa[illegible]

$$[S^{\cdot\cdot\cdot}H^{\cdot} - 2\,ClNa = S^{\cdot\cdot\cdot}Na^{\cdot} = 2\,ClH].$$
$$S\,[illegible] - ClNa = SO^{\cdot}NaO + ClH.$$

Cette [illegible] se fait industriellement sur une échelle très-grande en vue de la [illegible] du sulfate de soude. Le gaz chlorhydrique est [illegible] dans laquelle il se dissout abondamment, et livré au commerce sous le nom d'*acide chlorhydrique*. Le produit marchand renferme environ 360 grammes d'acide réel par litre. C'est avec cette solution que l'on prépare le chlore suivant la méthode de Schéele, méthode qui n'a subi depuis un siècle que des modifications partielles.

L'oxyde noir de manganèse naturel ou peroxyde de manganèse, trait[illegible] par l'acide chlorhydrique aqueux, est attaqué lentement à froid, plu[illegible] vivement à chaud. Les produits de la réaction sont : 1° du chlore libr[illegible] qui se dégage; 2° du chlorure de manganèse, combinaison de chlore [illegible] de manganèse.

L'oxygène du peroxyde se porte sur l'hydrogène de l'acide chlorh[illegible]

que et forme de l'eau. Le chlore et le manganèse restés en présence en proportions telles, que la *moitié* seulement du chlore est utilisée r donner du chlorure de manganèse; l'autre moitié se dégage.

La réaction se formule ainsi :

$$[MnO^2 + 4ClH = MnCl^2 + Cl^2 + 2H^2O].$$
$$MnO^2 + 2ClH = ClMn + Cl + 2HO.$$

Les expériences de Nicklès tendent à prouver qu'il se forme un chlore $[MnCl^4]$ $MnCl^2$ correspondant au bioxyde, mais dont l'instabilité telle, qu'il se décompose presque immédiatement en chlore libre et chlorure $[MnCl^2]$ $MnCl$, correspondant au protoxyde $MnO$.

En fin de compte, on retire sous forme libre la moitié du chlore du marin initial. Cependant on est maître, en sacrifiant de l'acide sulique, de réaliser sa mise en liberté totale. Ainsi, si, au lieu de faire gir l'acide chlorhydrique seul sur l'oxyde noir, on emploie un mélge d'acides chlorhydrique et sulfurique en proportions équivalentes, obtiendra du chlore, de l'eau et du sulfate de manganèse.

On a en effet

$$[MnO^2 + 2ClH + SO^4H^2 = SO^4Mn + 2Cl + 2H^2O].$$
$$MnO^2 + ClH + SO^3HO = SO^3MnO + 2HO + Cl.$$

Quelquefois l'on fait réagir l'acide sulfurique sur un mélange de sel marin et d'oxyde noir. Ce procédé revient à réunir et à opérer simultanément la préparation du gaz chlorhydrique et celle du chlore. Dans la grande majorité des cas, dans les laboratoires et dans l'industrie, on emploie le procédé à l'acide chlorhydrique seul.

Pour les opérations en petit l'appareil suivant (fig. 180) est très-convenable.

Il se compose d'un ballon ou d'une petite tourie A de quelques litres de capacité, aux deux tiers rempli de fragments de peroxyde de bonne qualité, de la grosseur d'un pois ou d'une noisette. Le peroxyde en poudre n'est pas convenable : l'action est trop vive et ne peut être modérée; la liqueur a de la tendance à mousser et à déborder.

Le vase générateur A porte un bouchon de liège muni d'un tube de sûreté en S et d'un tube de dégagement qui se rend dans un flacon laveur B, à trois tubulures, contenant un peu d'eau. Si l'on veut sécher le gaz, on le fera passer à travers un second flacon contenant de l'acide sulfurique concentré, et enfin à travers une éprouvette à dessécher C, remplie de fragments de chlorure de calcium.

Le ballon, maintenu par une pince, est placé dans un bain-marie ou sur un fourneau à charbon ou à gaz chauffant modérément. On verse de l'acide chlorhydrique par le tube de sûreté, de manière à remplir le

[illegible] dans les interstices nombreux laissés [illegible] chauffe. Si le dégagement s'accél[illegible] d'enlever la source de chaleur. [illegible] de l'acide sert à arrêter le gaz chlo[illegible]

[illegible] lorsqu'il tend à se ralentir, on ver[illegible] jusqu'à ce que le ballon soit à m[illegible]

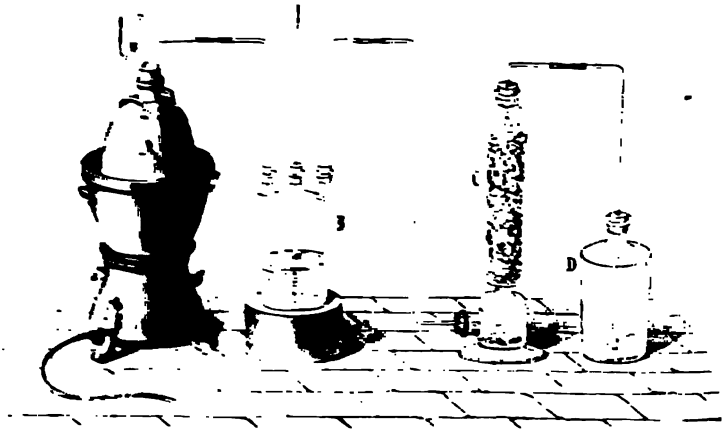



Fig. [illegible] — Appareil pour la préparation du chlore gazeux.

[illegible]. Il convient alors de décanter la solution de chlorure de man[illegible] [illegible] et de laver à l'eau l'oxyde qui reste, si l'on veut recommenc[illegible] une nouvelle opération.

Dans certains travaux on a besoin d'un courant longtemps prolon[illegible] de chlore. On remplace alors le ballon par une petite tourie en grès [illegible] 10 à 12 litres, que l'on charge de peroxyde, et avec laquelle on tr[illegible] vaille comme avec un ballon; le chauffage se fait au bain-marie.

Pour recueillir le chlore gazeux, on ne fera usage ni d'une cuve [illegible] eau, dont le liquide dissoudrait et absorberait le chlore, ni d'une cu[illegible] à mercure, ce métal s'unissant à froid au chlore. Au besoin, on pe[illegible] employer l'eau saturée de sel marin, dont le pouvoir absorbant est mo[illegible] grand que celui de l'eau pure; mais il vaut mieux recueillir le chlo[illegible] à sec, sans cuve, en tirant parti de sa pesanteur spécifique presq[illegible] 2.5 fois plus forte que celle de l'air.

Le tube adducteur plonge au fond du flacon D dont on veut remplac[illegible] l'air par du chlore. Le gaz, à mesure qu'il arrive, s'accumule à la par[illegible]

inférieure en refoulant l'air et sans grande tendance à se diffuser. On juge que l'air est expulsé en totalité lorsque la couleur du gaz interne est franchement jaune-verdâtre. Il est bon de laisser perdre une certaine quantité de chlore. Il ne reste plus qu'à retirer lentement le tube adducteur et à boucher le flacon avec un liège ou un bouchon en verre rodé.

Les bouchons de liège que l'on emploie sont promptement corrodés par le gaz; ils jaunissent et s'émiettent; aussi doit-on assez fréquemment les renouveler pour éviter les fuites, qui sont dangereuses et peuvent occasionner des inspirations irritantes. Lorsqu'on perçoit l'odeur du chlore autour d'un appareil en activité, on trouvera le lieu de la fuite en approchant des divers joints et tubulures une petite éponge en amiante fixée à une baguette en verre et imprégnée d'ammoniaque caustique; des fumées blanches se produiront aux endroits de fuite. Comme il est difficile de changer le bouchon d'un appareil en activité, on remédie instantanément au mal en appliquant sur l'orifice de perte une couche de pâte épaisse, formée de graine de lin malaxée avec de l'eau. Les tubes peuvent être reliés entre eux par du caoutchouc, mais on diminuera autant que possible le contact du gaz avec le caoutchouc en les appliquant bout à bout.

Pour des expériences de précision, réclamant l'emploi de chlore très-pur, on reliera toutes les pièces de l'appareil par des joints en verre rodés, de manière à éviter le contact du gaz avec des matières organiques.

Dans l'industrie on utilise la même méthode de préparation, mais avec des appareils infiniment plus grands et de formes spéciales. Cette fabrication est devenue très-économique grâce au procédé de régénération de l'oxyde noir de manganèse (procédé Weldon).

Fig. 181.— Bombonne à chlore.

Pour de petites fabrications, on fait usage de bombonnes en grès (fig. 181) de 150 à 200 litres de capacité, munies de deux tubulures latérales à la partie supérieure, l'une pour l'introduction de l'acide chlorhydrique, l'autre pour le dégagement du chlore.

Au centre se trouve une large ouverture dans laquelle s'engage un vase cylindrique M percé de trous latéralement. C'est dans ce récipient intérieur que se met le peroxyde en morceaux ; il est fermé par un couvercle en poterie N dont les bords s'enfoncent dans le lut placé entre les parois du cylindre ou bonnet et celles de la tubulure. On verse dans la bombonne environ 145 kilogr. d'acide chlorhydrique, puis on fixe le bonnet contenant 50 kilogr. de peroxyde ; on ferme l'orifice avec son couvercle, qui est luté avec un mélange d'argile sèche, d'huile de lin cuite et de goudron de Norvège. Les bombonnes N placées les unes à côté des autres,

sur deux rangées parallèles (fig. 182), sont chauffées au moyen d'un bain de vapeur ou d'un bain de chlorure de calcium. Le chlore se réunit

Fig. 182. — Fabrication du chlore dans les bombonnes.

par les tubes *t* dans un tuyau commun T pour se rendre dans un vase laveur V.

La *pierre à chlore* (fig. 183) est employée dans la grande fabrication.

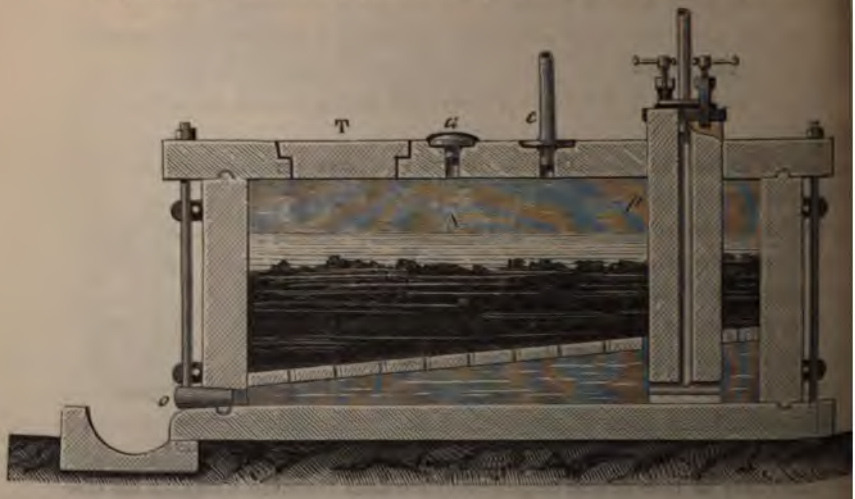



Fig. 183. — Pierre à chlore.

A, caisse rectangulaire formée par la réunion de dalles en grès des Vosges de 0m,15 d'épaisseur, assemblées par interposition de mastic à l'argile et au bitume ou de caoutchouc. Longueur 2 mètres à 2m,50, largeur 1m,[illegible] hauteur 1 mètre. A quelques centimètres du fond se trouve un faux fond incliné, composé de dalles étroites parallèles et non jointives, sur lequel repose le manganèse en morceaux. — T, trou d'homme pour l'introduction du manganèse et couvercle correspondant. — *o*, ouverture et bouchon, pour l'introduction de l'acide. — *c*, tube à dégagement pour le gaz chlore. — *p*, prisme en grès percé dans sa longueur et transversalement pour l'introduction de la vapeur. — *o*, orifice d'écoulement pour le liquide saturé. Un semblable appareil se charge avec 500 à 600 kilogrammes de bioxyde.

Cet appareil se compose d'une caisse rectangulaire A, en pierre inaltérable, taillée dans un seul bloc ou formée par des plaques réunies entre

elles, mastiquées et maintenues par de forts tirants de fer. Le chauffage se fait à la vapeur circulant dans une double enveloppe en bois ou, plus souvent maintenant, introduite directement dans la caisse par un canal creusé dans un prisme en pierre *p* et barbottant dans le liquide acide.

La figure 183 représente la disposition la plus perfectionnée.

*L'appareil Walter-Weldon*, qui tend à remplacer partout les dispositions antérieures, réalise une économie notable et un progrès de premier ordre dans l'industrie du chlore. Il est fondé sur le principe de la régénération continue du manganèse.

La fabrication du chlore, telle que nous l'avons décrite plus haut, produit comme résidu secondaire un liquide encore fortement acide, chargé de chlorure de manganèse, de chlorure ferrique et de chlorure de calcium.

L'écoulement de ce résidu est une gêne considérable pour une usine[1].

Dans la méthode Weldon, le liquide acide provenant d'opérations antérieures s'écoule dans une série de bassins appelés *wells*, en lave de Volvic (près Clermont-Ferrand), disposés en contre-bas de l'usine. Ces cuves sont polygonales à 8 ou 10 côtés, mesurant 4 mètres entre les faces verticales parallèles et $2^m,10$ de profondeur. On sature l'acide par de la craie, en favorisant l'action par le mouvement d'agitateurs mécaniques en bois.

L'acide chlorhydrique libre est neutralisé et transformé en chlorure de calcium ; le perchlorure de fer est précipité et changé en sesquioxyde hydraté de fer et chlorure de calcium. La liqueur, envoyée par des pompes dans des bassins en tôle, se clarifie et s'écoule ainsi purifiée dans un grand cylindre vertical en tôle appelé *oxygénateur*, ayant 9 mètres de hauteur sur $3^m,30$ de diamètre. Là il est porté à 70° au moyen de vapeur ; puis, avec le secours d'une puissante machine soufflante et de tuyaux en fonte, on y injecte un courant d'air, en même temps qu'on ajoute sous forme de lait de chaux clair une quantité de chaux convenable. Le succès de l'opération dépend de la proportion de chaux employée. Si elle est équivalente au chlorure de manganèse du liquide, il se forme du chlorure de calcium et de l'hydrate de protoxyde de manganèse ; celui-ci s'oxyde et brunit sous l'influence du courant d'air en donnant du sesquioxyde [$Mn^2O^3$] $Mn^2O^3$ ou de l'oxyde rouge intermédiaire [$Mn^3O^4$] $Mn^3O^4$, suivant que l'on opère à froid ou à 100°. Avec un excès de chaux, au contraire, la suroxydation de l'hydrate de protoxyde est complète et atteint la production du bioxyde. L'expérience

[1] Dans le procédé des pierres à chlore on n'utilise que 70 à 85 pour 100 de l'acide chlorhydrique employé ; le reste se trouve dans un état de dilution trop grand pour agir sur le manganèse.

a montré qu'il suffit d'employer 1,6 fois la quantité de chaux é
lente au chlorure de manganèse.

Au bout de deux à cinq heures, l'opération est terminée.

Le mélange est écoulé dans des bacs en tôle où s'opère la sépar
la solution claire de chlorure de calcium est décantée, tandis que l
noire semi-fluide contenant 70 grammes de bioxyde par litre est
tement utilisée à la préparation du chlore. On a dû modifier à ce
les dispositions de l'appareil usité pour l'emploi du manganèse en
ceaux.

Le *still*, ou appareil producteur du chlore au moyen du mang

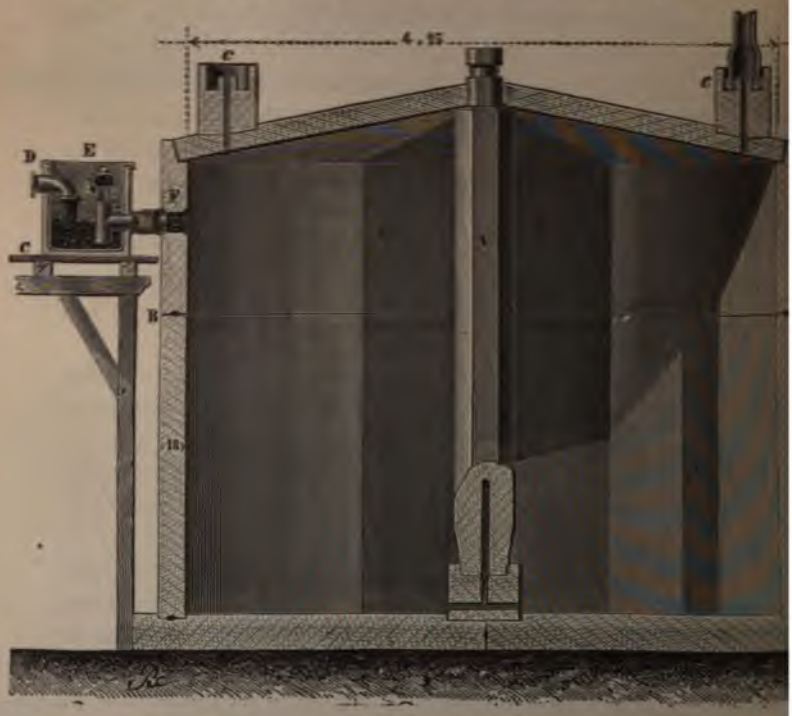



Fig. 184. — *Still* ou appareil producteur du chlore au moyen du manganèse régénéré

V, prisme creux en pierre de Volvic pour l'injection de la vapeur. — C, C, tuyaux pour l'écoulement du
D, E, F, tubes et siphons distributeurs en grès pour l'introduction dans le still de la boue de bioxy

régénéré, a la forme d'une chambre octogonale de 4 mètres de
entre côtés parallèles et de 3 mètres de haut. Les parois sont form
dalles en lave de Volvic, réunies par des tirants de fer et des joi
bandes de caoutchouc B.

La figure 184 donne une idée assez nette de ce dispositif.

*Propriétés chimiques.* — Le chlore est électronégatif par r

tres éléments, le fluor et l'oxygène exceptés. Il s'unit directement
ıpart d'entre eux.

ɔrome, l'iode, le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore,
ic, l'antimoine, le bismuth, le bore et le silicium, ainsi que l'hy-
e et *tous* les métaux se combinent directement avec lui, avec dé-
ɜnt de chaleur et quelquefois avec incandescence. Parmi les métal-
le fluor, l'oxygène, l'azote et le carbone sont les seuls éléments
s'unissent pas directement au chlore.

TABLEAU DES CHALEURS DE COMBINAISON DES ÉLÉMENTS AVEC LE CHLORE, D'APRÈS THOMSEN [1], BERTHELOT, ETC.

ɜs chaleurs se rapportent à la formation du poids moléculaire du composé correspondant; les rendre comparables, il convient de les diviser par l'exposant du chlore dans la formule ıde. Les chaleurs de formation des composés oxygénés du chlore seront données quand nous ı l'étude de l'oxygène. — Les éléments ou constituants sont supposés pris dans leur état à la ɜrature ordinaire de 15°; l'état du composé sera indiqué par les signes *s* (solide), *l* (liquide), ɜux), *di* (dissous).

| | | | |
|---|---|---|---|
| ıcide chlorhydrique. . . . . | (H . Cl) *g*. | + 22000 | Thomsen. |
| | (H . Cl) *di*. | + 39300 | |
| ɜhlorure d'azote. . . . . | (Az . $Cl^3$) *l*. | — 38100 à — 52008 | Deville et Hautefeuille. Thomsen. |
| Protochlorure de phosphore. . . | (Ph . $Cl^3$) *g*. | + 68900 | Berthelot et Louguinine. |
| | (Ph . $Cl^3$) *l*. | + 75800 | |
| Perchlorure de phosphore. . . | (Ph . $Cl^5$) *s*. | + 107800 | |
| | (Ph $Cl^3$ . $Cl^2$) *s*. | + 32000 | |
| Chlorure d'arsenic. . . . . | (As . $Cl^3$) *g*. | + 66200 | Andrews. |
| | *id. l*. | + 74600 | |
| — d'antimoine. . . . . | (Sb . $Cl^3$) *s*. | + 86300 | |
| — de bore. . . . . | (Bo . $Cl^3$) *g*. Amorphe. | + 104000 | Troost et Hautefeuille. |
| — de silicium. . . . . | (Si . $Cl^4$) *l*. Amorphe. | + 157600 | |
| | (Si . $Cl^4$) *l*. Crist. | + 165700 | |
| — de potassium. . . . . | (K . Cl) *s*. | + 105600 | Thomsen. |
| — de sodium. . . . . | (Na . Cl) *s*. | + 97700 | |
| — de lithium. . . . . | (Li . Cl) *s*. | + 93800 | |
| — de magnésium. . . . . | (Mg . $Cl^2$) *s*. | + 151000 | |
| — de calcium. . . . . | (Ca . $Cl^2$) *s*. | + 170200 | |
| — de strontium. . . . . | (Sr . $Cl^2$) *s*. | + 184600 | |
| — de manganèse. . . . . | (Mn . $Cl^2$) *s*. | + 112000 | |
| — ferreux. . . . . | (Fe . $Cl^2$) *s*. | + 82000 | |
| — ferrique . . . . . | ($Fe^2$ . $Cl^6$) *s*. | + 192000 | |
| — de zinc . . . . . | (Zn . $Cl^2$) *s*. | + 97200 | |
| — d'aluminium . . . . . | ($Al^2$ . $Cl^6$) *s*. | + 321600 | |
| — de cadmium . . . . . | (Cd . $Cl^2$) *s*. | + 93200 | |
| — de plomb. . . . . | (Pb . $Cl^2$) *s*. | + 82800 | |
| — de thallium. . . . . | (Tl . Cl) *s*. | + 48600 | |
| — de nickel. . . . . | (Ni . $Cl^2$) *s*. | + 74600 | |
| — de cobalt. . . . . | (Co . $Cl^2$) *s*. | + 76400 | |

ɜtrait de l'article *Thermochimie*, de M. Berthelot, dans l'*Annuaire du Bureau des ıdes pour l'année* 1878.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protochlorure d'étain. . . . . | $(Sn.Cl^2)s.$ | + 80800 | Thomsen. |
| Bichlorure d'étain. . . . . | $(Sn.Cl^4)l.$ | + 127200 | |
| Protochlorure d'or. . . . . | $(Au.Cl)s.$ | + 5800 | |
| Trichlorure d'or. . . . . | $(Au.Cl^3)s.$ | + 22800 | |
| Protochlorure de cuivre . . | $(Cu^2.Cl^2)s.$ | + 65800 | |
| Bichlorure de cuivre. . . . . | $(Cu.Cl^2)s.$ | + 51600 | |
| Protochlorure de mercure. . . . | $(Hg^2.Cl^2)s.$ | + 82600 | |
| Bichlorure de mercure. . . . . | $(Hg.Cl^2)s.$ | + 63200 | |
| Chlorure d'argent. . . . . | $(Ag.Cl)s.$ | + 29400 | |

Le chlore décompose la vapeur d'eau au rouge avec la plus ( facilité, et met en liberté de l'oxygène avec production d'acide ch drique :

$$[Cl^2 + H^2O = 2ClH + O]\ Cl + HO = ClH + O.$$

L'expérience se fait avec l'appareil de la figure 185. Le chlore p travers de l'eau portée à l'ébullition dans une petite cornue en v de là dans un tube en porcelaine chauffé au rouge et rempli de ments de porcelaine ; l'oxygène est recueilli dans une éprouvette s cuve à eau ; l'acide chlorhydrique est absorbé par le liquide de la

Une réaction analogue se produit à la température ordinaire l'influence de la lumière ; aussi convient-il de conserver l'eau de dans des flacons à parois opaques ou en verre coloré en jaune ve foncé. L'oxygène mis en liberté forme ou de l'eau oxygénée ou de l hypochloreux. Les quantités de chaleur mises en liberté pour des équivalentes d'acide chlorhydrique (22 000 cal.) et d'eau (23·60( sont très-rapprochées ; il y a peu d'énergie exigée pour conve système $Cl + HO$ en $ClH + O$ ; ceci explique le passage facile d à l'autre. On comprend aussi qu'en ajoutant au mélange de ch d'eau une substance oxydable, telle que l'acide arsénieux, l'acid phoreux, l'acide sulfureux, l'iode, le phosphore, l'indigo et d'autr tières organiques colorées ou non, l'oxydation puisse se produire diatement et complètement à froid.

Le système

$$[4Cl + 2H^2O + As^2O^3]\ ;\ 2Cl + H^2O^2 + AsO^3$$

dégage de la chaleur en passant au système

$$[4ClH + As^2O^5]\ ;\ 2ClH + AsO^5.$$

C'est par des phénomènes de ce genre que l'on explique l'actio lorante du chlore en présence de l'eau.

La faible différence entre la chaleur de formation de l'eau et de chlorhydrique permet de prévoir la réaction inverse. En effet, lor

un mélange d'oxygène et d'acide chlorhydrique à travers un
lé au rouge, on obtient du chlore.

ne qu'il agit sur l'eau, le chlore peut décomposer les oxydes
es où les hy-
xyde, avec for-
e chlorures mé-
Si la réaction
eptible de se
la température
(hydrates d'oxy-
lins et alcalino-
oxyde de mer-
se produit un
, et en même
oxygène se porte
autre portion de
s'unit à elle pour
un composé oxy-
acide hypochlo-
acide chlorique.
empératures plus
au rouge par
e, l'oxygène se
Peu d'oxydes
t dans ces con-

les matières or-
es, le chlore agit
nment d'une fa-
ciale. Il s'empare
partie de l'hydro-
t en même temps
stitue à lui en
é équivalente. Ce
ène peut se re-
er ainsi[1] :

Fig 183. — Décomposition de l'eau par le chlore.

$$C^mH^n + Cl^{2a} = (ClH)^a + C^mH^{n-a}Cl^a,$$

ralement le chlore déplace le brome, l'iode, l'azote, le phosphore,

pour plus de détails l'histoire générale des oxydes et des divers groupes de compo-
aux et organiques.

l'arsenic, le soufre, le sélénium, le tellure, de leurs combinaisons a l'hydrogène et les métaux.

*Hydrate de chlore.* — Très-peu d'éléments possèdent la propriété s'unir à l'eau pour former des hydrates ; le chlore est du nombre, ce point de vue ce caractère exceptionnel mérite de fixer l'attenti L'hydrate de chlore prend naissance lorsqu'on dirige un courant chlore dans de l'eau de chlore refroidie à 2 ou 3 degrés au-dessus zéro. On voit alors se produire un magma cristallin jaune-verdâtre envahit tout le liquide et finit par obstruer les tubes adducteurs. Ce facile production de l'hydrate de chlore solide est même une gêne d la préparation et le lavage du chlore lorsqu'on opère en hiver ; il convi alors de chauffer l'eau du flacon laveur au bain-marie à 10 ou 15°. cristaux se dissocient dès que la température s'élève dans le voisinage 10°. En les exprimant à basse température pendant les froids de l'hi entre des doubles de papier à filtre, et en les introduisant dans un t en verre à parois résistantes que l'on ferme à la lampe, ils peuvent conserver indéfiniment, même en été. Il arrive alors que la masse cris line confuse se convertit en cristaux volumineux baignés dans de l' de chlore saturée à la pression de l'intérieur du tube.

Ce résultat s'explique si l'on tient compte des lois de la dissociatio des conditions présidant à la cristallisation.

La tension de dissociation de l'hydrate de chlore croît avec la tem rature. Tant qu'elle est inférieure à la force élastique maximum du pour la température correspondante, elle pourra toujours être attei dans un tube fermé contenant une quantité suffisante d'hydrate ; de s qu'une fraction seulement du corps subira la décomposition. Une fois la tension de dissociation tend à dépasser la force élastique limite, chlore provenant de la dissociation se liquéfie et la décomposition complète.

Ainsi, à 30 degrés, le tube ne contient plus que du chlore liquide gazeux et de l'eau de chlore.

La composition de l'hydrate de chlore correspond à la formule

$$[Cl.5H^2O] \quad \text{ou} \quad Cl.10HO.$$

Sa forme est celle d'octaèdres rhombiques.

*Equivalent du chlore.* — La méthode suivie pour la détermina de l'équivalent du chlore a déjà été développée au chapitre v, livr nous la rappelons brièvement ici. Les procédés employés par di auteurs se rapprochent beaucoup.

On cherche successivement par expérience : 1° le poids de chlo

ssium fourni par un poids connu de chlorate de potasse ; 2° le le chlorure d'argent que donne un poids connu de chlorure de um ajouté à un excès de solution argentique ; 3° la quantité de re de potassium nécessaire pour précipiter un poids connu d'ar- issous ; 4° le poids de chlorure d'argent fourni par la combinaison ı d'un poids connu d'argent avec le chlore. Cette dernière donnée ı rigueur superflue et sert de contrôle.

prenant comme point de départ la formule du chlorate de potasse ı $[Cl\theta^3K]$ $ClO^5KO$, les réactions précédentes s'expriment en équi- ı par les équations :

$$[Cl\theta^3K = \theta^3 + ClK];\ ClO^5KO = O^6 + ClK. \qquad [1]$$

$$[ClK + Az\theta^3Ag = ClAg + Az\theta^3K];\ ClK + AzO^3AgO = ClAg + AzO^5KO. \qquad [2$$

$$Cl + Ag = ClAg. \qquad [3]$$

$$O = 8,\ \theta = 16.$$

simples règles de trois permettent de calculer :

La valeur de ClK fournie par $ClO^5KO$, puisqu'on connaît celle qui ıpond au poids de chlorate employé dans l'expérience ; on a trouvé :

| | Berzélius. | Marignac. | Stas. |
|---|---|---|---|
| ClK = | 74,600 ; | 74,525 ; | 74,59. |

Le poids de chlorure d'argent correspondant à ClK :

| | Berzélius. | Marignac. |
|---|---|---|
| ClAg = | 143,4 ; | 143,35. |

Le poids d'argent correspondant à ClK :

| | Stas. |
|---|---|
| Ag = | 107,94. |

Le poids de chlorure d'argent correspondant à Ag :

| | Dumas. |
|---|---|
| ClAg = | 143,5. |

n tire de là

$$Cl = ClAg - Ag = 143,5 - 108 = 35,5.$$

'après les expériences de Stas, l'équivalent du chlore est 35,45 [1].

Berzélius, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. XCI, p. 102. — Marignac, *Ann. der Chem. Pharm.*, t. XLIV, p. 14. — Dumas, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LV, p. 129. — Stas, *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques*. Bruxelles, 1860.

de chaux, de potasse et de soude. Scheele avait sign
décolorantes du chlore, mais Berthollet appela le prem
industriels sur la possibilité de tirer parti de ce caract
le blanchiment des toiles de chanvre, de lin ou de cot

Au début, on fit usage de chlore gazeux, qui sert e
pour le blanchiment de la pâte à papier, et d'eau de c

Pour parer aux inconvénients hygiéniques résultan
l'eau de chlore, Berthollet eut l'idée d'y ajouter des
chaux; il reconnut que le pouvoir décolorant n'était
que la liqueur perdait son odeur forte et irritante. Il
le chlore dans une solution alcaline; le résultat fut le
vue de la disparition de l'odeur, mais la puissance d
semblable solution dépassait de beaucoup celle de l'eau
tionnée après coup d'alcali. Les chlorures décolora
trouvés. Dès 1789, on fabriqua dans l'usine de Javel
potasse et de soude; en 1798, Georges Tenant et Kno
remplacer les alcalis en solution par de la chaux hy
et vendirent du chlorure de chaux solide sous le nom de
*chiment*. En 1822, Labarraque, pharmacien à Paris,
l'action purifiante et désinfectante de ces préparations.

Outre ses applications dans la préparation des chlo
et désinfectants et dans le blanchiment direct, le chlore
le chlorure double d'aluminium et de sodium, le c
chlorate de potasse, l'iode, le chlorure de benzyle et
divers dont l'énumération serait trop longue.

$$[S\Theta^2 Aq + H^2\Theta + 2Cl = S\Theta^3 Aq + 2ClH],$$
$$SO^2Aq + HO + Cl = SO^3Aq + ClH,$$

ıiner l'acide chlorhydrique en le précipitant par le nitrate d'ar-
ıs forme de chlorure d'argent.

la pratique, il ımporte surtout d'évaluer le pouvoir oxydant du
.bre ou des chlorures décolorants (hypochlorites) qui agissent
lui; dans leurs réactions les plus intéressantes les composés
ı du chlore, ClO, $ClO^3$, etc., fonctionnent comme un nombre
lents d'oxygène égal à la somme des équivalents de chlore et
ıe qu'ils contiennent.

ıvoir oxydant d'une solution de chlore ou d'un acide oxygéné de
peut être évalué par diverses méthodes.

les comprendre, il faut se rappeler que le chlore oxyde en
de l'eau, d'après l'équation

$$[Cl^2 + H^2\Theta = 2ClH + \Theta]. \qquad [1]$$
$$Cl + HO = ClH + O.$$

) vaut O (8).

ın composé oxygéné du chlore, on a

$$[Cl^2\Theta + H^2\Theta = 2ClH + O^2]. \qquad [2]$$
$$ClO + HO = ClH + O^2.$$

$$[Cl^2\Theta^3 + H^2\Theta = 2ClH + \Theta^4]. \qquad [3]$$
$$ClO^3 + HO = ClH + O^4.$$

ıuvoir oxydant de la solution correspondra donc à 1, 2 ou 4 équi-
de chlore, selon que l'on aura du chlore libre, de l'acide hypo-
x ou de l'acide chloreux, tandis que le dosage du chlore ramené
inc à l'état de chlorure métallique n'accuse dans les trois cas que
ılent.

ıremier procédé, connu sous le nom de *procédé chlorométrique*
-Lussac, est basé sur les réactions suivantes :

ın présence de l'eau, le chlore transforme l'acide arsénieux en
ırsénique

$$[2Cl + H^2O + As^2O^3 = 2ClH + As^2\Theta^5]. \qquad [4]$$
$$2Cl + 2HO + AsO^3 = 2ClH + AsO^5.$$

.e chlore aqueux détruit la couleur bleue de l'acide sulfindigotique.
Si l'on verse de l'eau de chlore dans une solution arsénieuse colo-
ıe de l'acide sulfindigotique, l'action oxydante se porte d'abord sur

*Applications du chlore.* — Les usages du chlore sont va portants ; dans les laboratoires, on l'utilise presque journelle comme moyen d'oxydation en présence de l'eau, soit dans préparer des chlorures divers ou des dérivés organiques de sub soit encore pour isoler le brome, l'iode.

L'industrie en consomme des quantités considérables en vue chiment, principalement sous forme de chlorures décolorants, de chaux, de potasse et de soude. Schéele avait signalé les décolorantes du chlore, mais Berthollet appela le premier l'att industriels sur la possibilité de tirer parti de ce caractère préc le blanchiment des toiles de chanvre, de lin ou de coton.

Au début, on fit usage de chlore gazeux, qui sert encore a pour le blanchiment de la pâte à papier, et d'eau de chlore.

Pour parer aux inconvénients hygiéniques résultant de l'e l'eau de chlore, Berthollet eut l'idée d'y ajouter des alcalis, chaux ; il reconnut que le pouvoir décolorant n'était pas mod que la liqueur perdait son odeur forte et irritante. Il fit ensuit le chlore dans une solution alcaline ; le résultat fut le même au vue de la disparition de l'odeur, mais la puissance décolora semblable solution dépassait de beaucoup celle de l'eau de ch tionnée après coup d'alcali. Les chlorures décolorants étai trouvés. Dès 1789, on fabriqua dans l'usine de Javel des chl potasse et de soude ; en 1798, Georges Tenant et Knox imagi remplacer les alcalis en solution par de la chaux hydratée e et vendirent du chlorure de chaux solide sous le nom de *poudre chiment*. En 1822, Labarraque, pharmacien à Paris, mit en l'action purifiante et désinfectante de ces préparations.

Outre ses applications dans la préparation des chlorures dé et désinfectants et dans le blanchiment direct, le chlore sert à le chlorure double d'aluminium et de sodium, le cyanure chlorate de potasse, l'iode, le chlorure de benzyle et d'autres divers dont l'énumération serait trop longue.

*Analyse.* — Le chlore libre se reconnaît facilement par la qu'il a d'être absorbé par l'eau ou les lessives alcalines faibles communiquant des propriétés décolorantes. La solution de can digo convenablement étendue se prête le mieux à la recherche dissous. La couleur jaune-verdâtre, l'odeur forte et caractéri gaz, le précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque, qu'il do une solution de nitrate d'argent, ne laisseront aucun doute ture.

Pour le dosage, on peut transformer le chlore, en présen en acide chlorhydrique, au moyen de l'acide sulfureux :

potassium fourni par un poids connu de chlorate de potasse ; 2° le de chlorure d'argent que donne un poids connu de chlorure de sium ajouté à un excès de solution argentique ; 3° la quantité de ure de potassium nécessaire pour précipiter un poids connu d'ar- dissous ; 4° le poids de chlorure d'argent fourni par la combinaison te d'un poids connu d'argent avec le chlore. Cette dernière donnée la rigueur superflue et sert de contrôle.

prenant comme point de départ la formule du chlorate de potasse à $[Cl\theta^3K]\ ClO^5KO$, les réactions précédentes s'expriment en équi- ts par les équations :

$$[Cl\theta^3K = \theta^3 + ClK];\ ClO^5KO = O^6 + ClK. \qquad [1]$$

$$[ClK + Az\theta^3Ag = ClAg + Az\theta^3K];\ ClK + AzO^5AgO$$
$$= ClAg + AzO^5KO. \qquad [2$$

$$Cl + Ag = ClAg. \qquad [3]$$

$$O = 8,\quad \theta = 16.$$

e simples règles de trois permettent de calculer :

1° La valeur de ClK fournie par $ClO^5KO$, puisqu'on connaît celle qui rrespond au poids de chlorate employé dans l'expérience ; on a trouvé :

| | Berzélius. | Marignac. | Stas. |
|---|---|---|---|
| ClK = | 74,600 ; | 74,525 ; | 74,59. |

2° Le poids de chlorure d'argent correspondant à ClK :

| | Berzélius. | Marignac. |
|---|---|---|
| ClAg = | 143,4 ; | 143,35. |

3° Le poids d'argent correspondant à ClK :

| | Stas. |
|---|---|
| Ag = | 107,94. |

4° Le poids de chlorure d'argent correspondant à Ag :

| | Dumas. |
|---|---|
| ClAg = | 143,5. |

On tire de là

$$Cl = ClAg - Ag = 143,5 - 108 = 35,5.$$

D'après les expériences de Stas, l'équivalent du chlore est 35,45 [1].

1. Berzélius, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. XCI, p. 102. — Marignac, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XLIV, p. 14. — Dumas, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LV, p. 129. — Stas, *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques*. Bruxelles, 1860.

l'arsenic, le soufre, le sélénium, le tellure, de leurs combinaisons
l'hydrogène et les métaux.

*Hydrate de chlore.* — Très-peu d'éléments possèdent la propri
s'unir à l'eau pour former des hydrates ; le chlore est du nombre,
ce point de vue ce caractère exceptionnel mérite de fixer l'atten
L'hydrate de chlore prend naissance lorsqu'on dirige un courant
chlore dans de l'eau de chlore refroidie à 2 ou 3 degrés au-dessus
zéro. On voit alors se produire un magma cristallin jaune-verdâtre
envahit tout le liquide et finit par obstruer les tubes adducteurs. C
facile production de l'hydrate de chlore solide est même une gêne d
la préparation et le lavage du chlore lorsqu'on opère en hiver ; il convi
alors de chauffer l'eau du flacon laveur au bain-marie à 10 ou 15°. I
cristaux se dissocient dès que la température s'élève dans le voisinage
10°. En les exprimant à basse température pendant les froids de l'hiv
entre des doubles de papier à filtre, et en les introduisant dans un tu
en verre à parois résistantes que l'on ferme à la lampe, ils peuvent
conserver indéfiniment, même en été. Il arrive alors que la masse cris
line confuse se convertit en cristaux volumineux baignés dans de l'
de chlore saturée à la pression de l'intérieur du tube.

Ce résultat s'explique si l'on tient compte des lois de la dissociatio
des conditions présidant à la cristallisation.

La tension de dissociation de l'hydrate de chlore croît avec la tem
rature. Tant qu'elle est inférieure à la force élastique maximum du
pour la température correspondante, elle pourra toujours être atte
dans un tube fermé contenant une quantité suffisante d'hydrate ; de s
qu'une fraction seulement du corps subira la décomposition. Une fois
la tension de dissociation tend à dépasser la force élastique limite
chlore provenant de la dissociation se liquéfie et la décompositio
complète.

Ainsi, à 30 degrés, le tube ne contient plus que du chlore liquid
gazeux et de l'eau de chlore.

La composition de l'hydrate de chlore correspond à la formule

$$[Cl.5H^2O] \quad \text{ou} \quad Cl.10HO.$$

Sa forme est celle d'octaèdres rhombiques.

*Equivalent du chlore.* — La méthode suivie pour la déterminat
de l'équivalent du chlore a déjà été développée au chapitre v, livre
nous la rappelons brièvement ici. Les procédés employés par di
auteurs se rapprochent beaucoup.

On cherche successivement par expérience : 1° le poids de chlo

potassium fourni par un poids connu de chlorate de potasse ; 2° le de chlorure d'argent que donne un poids connu de chlorure de sium ajouté à un excès de solution argentique ; 3° la quantité de ure de potassium nécessaire pour précipiter un poids connu d'ar- dissous ; 4° le poids de chlorure d'argent fourni par la combinaison te d'un poids connu d'argent avec le chlore. Cette dernière donnée la rigueur superflue et sert de contrôle.

prenant comme point de départ la formule du chlorate de potasse à $[ClO^5K]\ ClO^5KO$, les réactions précédentes s'expriment en équi- ts par les équations :

$$[ClO^5K = O^5 + ClK];\ ClO^5KO = O^6 + ClK. \qquad [1]$$

$$[ClK + AzO^3Ag = ClAg + AzO^3K];\ ClK + AzO^5AgO$$
$$= ClAg + AzO^5KO. \qquad [2$$

$$Cl + Ag = ClAg. \qquad [3]$$

$$O = 8,\quad \theta = 16.$$

e simples règles de trois permettent de calculer :

1° La valeur de ClK fournie par $ClO^5KO$, puisqu'on connaît celle qui respond au poids de chlorate employé dans l'expérience ; on a trouvé :

| | Berzélius. | Marignac. | Stas. |
|---|---|---|---|
| ClK = | 74,600 ; | 74,525 ; | 74,59. |

2° Le poids de chlorure d'argent correspondant à ClK :

| | Berzélius. | Marignac. |
|---|---|---|
| ClAg = | 143,4 ; | 143,35. |

3° Le poids d'argent correspondant à ClK :

| | Stas. |
|---|---|
| Ag = | 107,94. |

4° Le poids de chlorure d'argent correspondant à Ag :

| | Dumas. |
|---|---|
| ClAg = | 143,5. |

On tire de là

$$Cl = ClAg - Ag = 143,5 - 108 = 35,5.$$

D'après les expériences de Stas, l'équivalent du chlore est 35,45 [1].

1. Berzélius, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. XCI, p. 102. — Marignac, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XLIV, p. 14. — Dumas, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LV, p. 129. — Stas, *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques*. Bruxelles, 1860.

D'après l'équation (4), 1/2 équivalent d'acide arsénieux, $\frac{AsO^3}{2} = \frac{75+24}{2} = 49,5$, exige 1 équivalent de chlore ou d'oxygène.

On pèse un dixième de ce poids d'acide arsénieux pur ($4^{gr},95$), que l'on dissout dans une lessive alcaline de bicarbonate de soude, et l'on forme 1 litre. Chaque centimètre cube équivaut à $\frac{35,5}{1000}$ de chlore ou à $\frac{8}{1000}$ d'oxygène. Avant de faire usage de la solution arsénieuse alcaline, il faut l'aciduler légèrement par une addition convenable d'acide chlorhydrique.

Pour éviter l'incertitude du point final de la réaction, résultant de l'emploi de l'indigo, on peut, comme l'a proposé M. Penot, opérer avec une solution d'acide arsénieux dans du carbonate de soude. Après chaque addition de chlore, on touche avec une baguette trempée dans le mélange un papier imprégné d'iodure de potassium et d'empois d'amidon. Dès qu'il y a excès de chlore, le trait marqué bleuit fortement.

La méthode indirecte de Mohr obvie encore mieux à cet inconvénient. A un volume connu de la solution de chlore on ajoute un excès également mesuré de solution alcaline arsénieuse ($4^{gr},95$ par litre), qui absorbe tout son pouvoir oxydant. L'excès d'acide arsénieux est déterminé par une solution normale d'iode dans l'iodure de potassium ( à 1/100 d'équivalent ou $1^{gr},27$ d'iode par litre). On verse l'iode avec une burette, jusqu'à ce que la liqueur arsénieuse dans laquelle on a introduit un peu d'empois d'amidon, se colore en bleu persistant. 10 centimètres cubes d'iode au titre précédent correspondent à 1 centimètre cube d'acide arsénieux. Si donc on a employé 35 centimètres cubes d'iode normal, il faudra retrancher $3^{cc},5$ d'acide arsénieux du volume employé ; le reste représentera pour chaque centimètre cube 1/1000 d'équivalent de chlore ou d'oxygène.

Bunsen verse un volume connu de la liqueur chlorée à titrer dans une solution d'iodure de potassium dans l'eau (100 grammes de cristaux d'iodure de potassium pour 1 litre de solution). L'iode est mis en liberté et reste dissous à la faveur de l'iodure alcalin. On a

$$\underset{35,5}{Cl} + IK = ClK + \underset{127}{I}.$$

Le problème revient ensuite à déterminer l'iode libre. Avec la solution arsénieuse de Mohr, rien n'est plus facile. La solution d'iode à titrer est étendue à un volume connu (un quart de litre) et introduite dans une burette ; on la verse goutte à goutte dans 20 centimètres cubes d'acide arsé-

alcalin, additionné d'empois d'amidon, et l'on s'arrête au moment paraît la teinte bleue persistante.

**Brome.** — Br = 79,951.

brome (βρῶμος, fétidité), qui vient naturellement se placer entre le et l'iode, a été découvert, en 1826, par Balard.

raconte que Liebig avait reçu, quelques années auparavant, d'une d'exploitation de salines allemandes, avec prière de l'examiner, un contenant du brome ou tout au moins un produit très-riche en ne. Croyant avoir entre les mains du chlorure d'iode, il négligea soumettre l'échantillon à une étude plus approfondie. Lorsque, à la de la découverte de Balard, il eut reconnu son erreur, il plaça acon dans une armoire spéciale, nommée l'*armoire des fautes;* il ontrait volontiers à ses amis, pour leur prouver combien souvent pouvait côtoyer sans la saisir une découverte de premier ordre, en se ant guider par des idées préconçues[1].

L'anecdote que nous venons de rappeler est plutôt de nature à relever à amoindrir le mérite de la découverte de Balard, auquel une grande cité expérimentale permit de distinguer le nouveau corps simple du rure d'iode, si voisin de lui par ses caractères.

C'est en étudiant les eaux mères des marais salants des environs de mpellier, en vue de les soumettre à un traitement méthodique pour traction de leurs sels, que l'illustre savant français fut frappé par la coloration jaune-orangé intense développée par l'addition du chlore. Le liquide étant agité avec de l'éther cède à ce dissolvant son principe jaune et se décolore; enfin l'éther surnageant, mis en contact avec une lessive alcaline, perd sa teinte. En évaporant la solution aqueuse et en calcinant le résidu, Balard obtint une masse saline assez semblable au chlorure de potassium.

Enfin, traitée à chaud par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, cette masse laissa dégager le nouvel élément sous forme d'un liquide volatil, rouge foncé, à odeur forte et irritante.

Balard lui donna d'abord le nom de *muride*, qui fut bientôt changé en celui de *brome*.

*Propriétés physiques.* — Le brome est liquide à la température ordinaire, d'une couleur rouge-brun foncé; opaque en couches épaisses, il est rouge-hyacinthe en couches minces vues par transparence. Son odeur est forte et irritante : elle rappelle celle du chlore; sa saveur est âcre et brûlante. Il est très-vénéneux, et quelques gouttes de ce corps introduites dans le sang suffisent pour donner la mort.

1. Cette anecdote m'a été contée par M. Stas, qui la tenait directement de Liebig.

La densité du brome liquide à 0° est de 3,1872 (Is. Pierre). Le brome pur et parfaitement sec se solidifie et fond à — 24°,5[1].

Les points de fusion plus élevés indiqués dans divers traités ont été obtenus avec du brome humide. Le brome solide offre l'apparence d'une masse cristalline rouge-brun, et non gris-bleuâtre comme on l'indique quelquefois. Il bout à 63° (Is. Pierre). A la température ordinaire, sa tension de vapeur est très-notable. L'atmosphère d'un flacon incomplètement rempli de brome liquide est toujours fortement colorée par les vapeurs rutilantes de ce corps.

Densité de vapeur par rapport à l'air = 5,54 ;
— — à l'hydrogène = 80.

Chaleur latente de vaporisation = 50,95 (Regnault).

Chaleur spécifique de la vapeur de brome { en poids = 0,05552, en volume = 0,29900.

Chaleur spécifique du brome solide à — 51° = 0,0843 (Regnault).

Le brome est soluble dans l'eau. 100 parties d'eau dissolvent à

| | | |
|---|---|---|
| 5° | 3,600 | parties de brome. |
| 10° | 3,327 | — |
| 15° | 3,226 | — |
| 20° | 3,208 | — |
| 25° | 3,167 | — |
| 30° | 3,126 | — |

Il se dissout plus abondamment dans l'alcool et l'éther, mais ces solutions s'altèrent peu à peu par suite de l'action chimique exercée par le brome sur les composés organiques, avec production d'acide bromhydrique d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Le brome forme, du reste, avec l'eau et l'éther des combinaisons cristallisables.

Dans le tube de Plücker, à la tension correspondant à la température ordinaire, le brome donne un spectre net dont aucune ligne ne coïncide avec celles du chlore (fig. 188). L'étincelle est jaune. Voici les longueurs d'onde des principales raies :

| | | Longueur d'onde. |
|---|---|---|
| α | | 635,6 |
| β | | 616,5 |
| ζ | | 533,5 |
| | | 531,0 |
| | Vive | 524,0 |
| | Vive | 518,5 |
| η | | 506,0 |
| θ | | 493,0 |
| μ | | 481,5 |
| | | 478,5 |
| ν | | 470,5 |
| π | | 436,7 |

1. Baumhauer, *Berichte der deutsche Chem. Gesell.*, t. IV, p. 927

ır de brome peut être
mais cette lumière n'of-
raies.
:e d'absorption du brome
ıe à celui de l'iode et se
le bandes ombrées; il
l'épreuve négative du
imaire.
*ıturel.* — Le brome ac-
généralement le chlore;
i il se rencontre en com-
ıvec les métaux alcalins
ésium. La dose de brome
's faible comparée à celle

mures alcalins, et surtout
e de magnésium, se ren-
ırincipalement dans l'eau
dans les sources salines,
ı des végétaux marins (fu-
hs) et dans les dépôts na-
ıels alcalins (chlorures de
de potassium). La pro-
ıs bromures varie beau-

l'eau de l'Océan contient
0gr,6 de bromure de ma-
ıar litre, tandis que l'eau
Morte en renferme, d'a-
, 3gr,152. accompagné de
bromure de potassium.
e grand réservoir naturel,
00 mètres de profondeur,
ıup plus riche en brome
t, d'après Terreil, 7gr,93
le cet élément; elle repré-
ource la plus abondante;
ısement, son exploitation
difficultés pratiques qui
ı domaine de la chimie.
ı salines du continent, et
ıt celles de l'Allemagne,

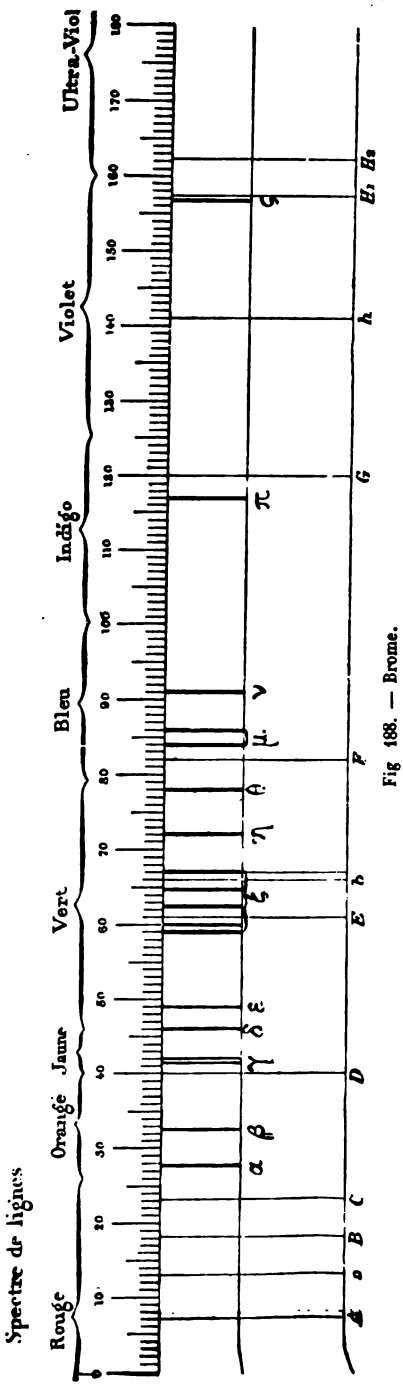



Fig 188. — Brome.

renferment des bromures. A Theodorshalle, près Kreuznach, 150 lit d'eaux mères fournissent en moyenne 66 grammes de brome.

Les eaux mères des soudes de varechs peuvent également servir à fabrication.

Berthier a trouvé parmi les minerais du Mexique du bromure d'arg mélangé de chlorure.

*Préparation.* — L'extraction du brome, en partant de ses combi sons métalliques, se fait par des méthodes analogues à celles qui s employées pour obtenir le chlore avec le sel marin.

L'acide sulfurique hydraté mis en présence d'un bromure, tel que bromure de potassium ou de sodium, donne du sulfate de potasse ou soude et de l'acide bromhydrique :

$$[S\theta^4 H^2 + 2BrK = S\theta^4 K^2 + 2BrH].$$
$$SO^3 HO + BrK = SO^3 KO + BrH.$$

L'acide bromhydrique dissous, en contact avec le bioxyde de manganèse, fournit du brome et du bromure de manganèse :

$$[MnO^2 + 4BrH = MnBr^2 + Br^2 + 2H^2\theta].$$
$$MnO^2 + 2BrH = MnBr + Br + 2HO.$$

Au lieu de préparer isolément l'acide bromhydrique dissous da l'eau, pour le mettre en contact avec le manganèse, il est plus avantage de réunir les deux réactions et de mélanger dans des proportions co venables le bromure alcalin, le bioxyde de manganèse et l'acide sulf rique. Ce dernier corps est employé en excès et étendu de son volu d'eau. On distille dans une cornue, en ayant soin de bien condenser l vapeurs de brome dans un récipient refroidi et contenant de l'eau a dessous de laquelle elles se réunissent sous forme d'un liquide dens rouge-brun. Cette méthode offre l'avantage d'utiliser tout le brome d bromure, avantage qui n'est pas à dédaigner, puisqu'il s'agit d'un corp relativement rare. On a

$$[2S\theta^4 H^2 + MnO^2 + 2BrK = S\theta^4 K^2 + S\theta^4 Mn + Br^2 + 2H^2\theta].$$
$$2(SO^3 HO) + MnO^2 + BrK = SO^3 KO + SO^3 MnO + Br + 2HO.$$

Le mélange d'acide sulfurique étendu et de peroxyde peut être rem placé par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

La préparation industrielle du brome se fait avec les eaux mères d marais salants, avec celles provenant du traitement des sels de Stassfu ou bien avec les eaux mères des cendres de varechs.

*ières des marais salants.*— Le traitement que l'on fait subir à d'après les indications de Balard, au liquide dépouillé par éva- l'air libre et salinage des 8/10 du sel marin qu'il renfermait, ; d'en extraire méthodiquement divers sels. On obtient ainsi : fate de soude, formé par une double décomposition à basse re opérée entre le sel marin et le sulfate de magnésie; 2° du e sodium et du chlorure double de potassium et de magnésium, entration et refroidissement de la solution froide, qui a déposé : de soude; 3° enfin, par une nouvelle concentration suivie idissement, du chlorure de magnésium.

eau mère à 38° Baumé, séparée de ces dépôts successifs, qui est our l'extraction du brome; elle peut également fournir une ntité d'iode, mais la proportion en est trop faible pour qu'il de s'en occuper. On évapore dans une chaudière en tôle jusqu'à température d'ébullition atteigne 125° centigr. De là le liquide s un vase en pierre siliceuse, de 1 à 2 mètres cubes, fermé par teur en pierre percé de deux trous. Dans l'un est engagé un t en porcelaine, plongeant dans le liquide ; dans l'autre est fixé ecourbé en verre qui traverse un cylindre réfrigérant en verre, e de l'eau froide.

premier tube on introduit de l'acide sulfurique à 53° Baumé et de de manganèse tendre et facilement attaquable; en même chauffe à la vapeur.

me mis en liberté et volatilisé se condense dans les tubes réfri- t s'écoule dans un récipient qui fait suite à ce tube.

ête les additions d'acide sulfurique et de manganèse lorsqu'il s de production de vapeurs rutilantes.

*le Stassfurt.* — Les eaux mères, au sein desquelles s'est e chlorure double de potassium et de magnésium (carnallite $lMg + 6H^2O$), sont concentrées à 40° Baumé, en évitant de trop fortement, afin de ne pas provoquer la dissociation au contact du bromure de magnésium ($Br^2Mg + H^2O = MgO + 2BrH$)[1]. uide dépose par refroidissement beaucoup de chlorure de ma- ; l'eau mère de ces cristaux est riche en bromure de magné- lle est traitée, comme dans le procédé précédent, dans un vase d'une seule pièce et de 3 mètres cubes de capacité; son cou- st formé d'une ou de plusieurs dalles également en grès. Des es permettent l'introduction de l'acide sulfurique, de la va- ur chauffage et le dégagement des vapeurs de brome (voir la 83). Celles-ci se rendent par un tube en plomb dans un ser-

eut obvier à cet inconvénient en précipitant la magnésie par un lait de chaux. Le e calcium n'est pas décomposable par l'eau.

pentin en grès refroidi et communiquant avec un flacon de Woolf à 10 litres dans lequel s'écoulent le brome et l'eau condensés. Le ganèse (400 kilogr.) est chargé d'avance pour toute une série d'o tions.

Le brome ainsi obtenu contient du chlorure de brome, du br de plomb et un liquide incolore à odeur de bromoforme bouill 85 à 125 degrés. On le purifie par distillation fractionnée dans des nues en verre de 15 litres, chauffées au bain de sable, communi avec des récipients en verre bien refroidis. Les premières portions gées de chlore rentrent dans la fabrication.

Les usines de Stassfurt ont produit 20 000 kilogrammes de b en 1873.

*Eaux mères des cendres de varechs.*—Les eaux mères des cendr varechs dont on a précipité l'iode par un courant de chlore (voyez sont concentrées dans des vases en plomb recouverts d'un chapi Lorsque tout l'iode a disparu et qu'une nouvelle addition de chlo fournit plus de vapeurs violettes, on adapte à l'allonge qui est fixé chapiteau une série de récipients communiquant entre eux par des t rodés. On ajoute de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse proportions déterminées d'après un essai préalable. Le brome mis liberté est distillé par l'action de la chaleur; puis il est purifié distillation et recueilli dans des récipients sous une couche d'aci sulfurique.

Le brome du commerce est suffisamment pur pour la plupart d usages auxquels on le destine. S'il s'agit de déterminations très-exact telles que propriétés physiques ou poids atomique, il convient de le pr parer *ad hoc* en purifiant le bromate de potasse par plusieurs cristalli tions et en le calcinant pour le convertir en bromure : celui-ci, trai par un mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potas pur, fournira du brome tout à fait exempt de chlore.

Le chlorure de brome étant très-volatil et soluble dans l'eau, on peu aussi facilement l'éliminer, en fractionnant le brome par distillation et en le lavant à l'eau. Dans le premier cas les portions les plus volatil sont mises de côté, ainsi que les dernières où se concentre le corps inc lore à odeur de bromoforme (bromure de carbone).

Le liquide incolore qui se trouve mélangé au brome et que l'on con sidère comme du bromure de carbone, n'offre pas les caractères d'u principe unique. Isolé des dernières portions au moyen d'une lessive d potasse qui dissout le brome, il commence à bouillir à 85°; et le poi d'ébullition s'élève progressivement jusque vers 125°; il reste un dép qui charbonne.

Le brome ne peut se manier qu'avec précautions, à cause de sa grand

é et de l'action délétère qu'il exerce sur les muqueuses de l'œil voies respiratoires. Dans les expériences de laboratoire, on fait our le verser d'entonnoirs fermés en haut par un bouchon rodé e et en bas par un robinet en verre au-dessous duquel est soudé e pour l'écoulement.

*priétés chimiques.* — L'histoire chimique du brome est l'image fidèle de celle du chlore. Ses affinités sont les mêmes : il s'unit ement à l'hydrogène, au soufre, au sélénium, au tellure, au phos-, à l'arsenic, au bore, au silicium, au chlore, à l'iode et à la le majorité des métaux. Avec l'oxygène, l'azote et le carbone, n ne se fait qu'indirectement. Comme comburant électronégatif il le pas au chlore, comme cela résulte des phénomènes de déplace-s réciproques et des chaleurs de formation des composés binaires urés comparées à celles de la série chlorée. L'hydrogène ne s'unit t la vapeur de brome sous l'influence de la lumière. Ce n'est qu'en nt passer les deux gaz mélangés à travers un tube en porcelaine ffé au rouge que l'on provoque leur union.

mme le chlore, il décompose l'eau à froid en présence de corps bles et peut, par conséquent, agir comme oxydant et décolorant. i :

$$[As^2O^3 + 2H^2O + Br^4 = As^2O^5 + 4BrH].$$
$$AsO^3 + H^2O^2 + Br^2 = AsO^5 + 2BrH.$$

agit sur la potasse pour donner du bromure et de l'hypobromite, u bromure et du bromate, suivant qu'elle est étendue ou con-rée :

$$\left\{\begin{array}{l} [Br^2 + 2(KHO) = BrK + BrKO + H^2O]. \\ Br^2 + 2(KOHO) = BrK + BrOKO + 2HO. \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} [Br^6 + 6(KHO) = 5BrK + BrO^3K + 3H^2O]. \\ Br^6 + 6KOHO = 5BrK + BrO^3KO + 6HO. \end{array}\right.$$

is en présence des matières organiques, carbures ou autres, il ne des réactions de substitution semblables à celles que nous avons alées pour le chlore :

$$C^mH^n + Br^{2a} = C^mH^{n-a}Br^a + Br^aH^a.$$

es analogies entre le brome et le chlore se poursuivent dans la possi-té de produire à 0° un hydrate cristallisé, rouge, de formule $5H^2O]\ Br10HO$, qui ne se détruit que vers + 20°.

a refroidissant au-dessous de zéro (vers — 10°) un mélange de me et d'éther sec, on obtient un composé rouge, cristallisé, fusible à

+ 22° environ et formé de 1 molécule d'éther ($C^4H^{10}O$) unie à 3 équivalents ou atomes de brome : $C^4H^{10}O.Br^3$.

Ce corps est comparable à l'hydrate, le brome y ayant conservé tous ses caractères chimiques.

TABLEAU DES CHALEURS DE FORMATION DES COMPOSÉS BINAIRES BROMÉS, D'APRÈS THOMSEN.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Acide bromhydrique. . . . . | (Br . H) *g*. | + | 9500 | Berthelot. |
| | | + | 8400 | Thomsen. |
| Tribromure de phosphore. . . . | (Ph . $Br^3$). | + | 42600 | Berthelot et Louguinine. |
| Bromure de potassium. . . . . | (Br . K) *s*. | + | 93000 | Thomsen. |
| — de plomb . . . . . | ($Br^2$ . Pb) *s*. | + | 64400 | |
| Tribromure d'or. . . . . | ($Br^3$ . Au) *s*. | + | 8799 | |
| Protobromure d'or. . . . . | (Br . Au) *s*. | — | 100 | |
| — de cuivre . . . . | ($Br^2$ . $Cu^2$) *s*. | + | 50000 | |
| Bibromure de cuivre. . . . . | ($Br^2$ . Cu) *s*. | + | 40800 | |
| Protobromure de mercure. . . . | ($Br^2$ . $Hg^2$) *s*. | + | 64200 | |
| Bibromure de mercure. . . . . | ($Br^2$ . Hg) *s*. | + | 50300 | |
| Bromure d'argent. . . . . | (Br . Ag) *s*. | + | 22700 | |

*Équivalent, poids atomique.* — L'équivalent et le poids atomique du brome se confondent. On peut les déterminer par une méthode semblable à celle qui a servi pour le chlore.

En prenant pour le bromate de potasse la formule $BrO^5KO$ ($BrO^5K$), Marignac a trouvé pour le poids de BrK, résultant de la décomposition par la chaleur du poids correspondant à $BrO^5KO$, le nombre 119,24. Le poids atomique ou l'équivalent du potassium étant connu d'après la série des expériences décrites à propos du chlore, il suffit de retrancher 39,1 de 119,24 pour avoir la valeur de Br = 80,14.

L'équivalent du bromure de potassium peut encore se déterminer en cherchant le poids de ce sel nécessaire pour précipiter un poids connu d'argent. Ces deux quantités sont dans le rapport de Ag à BrK. On a trouvé ainsi

$$BrK = 119,107 ; \; BrK - K = 119,107 - 39,1 = 80,07 = Br.$$

Enfin, en dissolvant un poids connu d'argent dans l'acide nitrique, en précipitant ensuite complètement par le bromure de potassium en léger excès et en pesant le bromure d'argent, les deux quantités étant dans le rapport de Ag à BrAg, on obtient l'équivalent du bromure d'argent ; celui-ci, diminué de l'équivalent de l'argent, fournit l'équivalent ou le poids atomique du brome :

$$BrAg = 187,9426 - 107,94 = 80,00.$$

*M. Dumas* a transformé un poids connu de bromure d'argent en chlo-

, par l'action du chlore à chaud. Le rapport des deux données de ›érience étant celui des équivalents du bromure et du chlorure gent, on calcule la valeur de BrAg, connaissant celle de ClAg. On mbe ainsi sur le nombre 80,0 pour le brome, nombre qui paraît fisamment confirmé par plusieurs séries d'expériences.

*Applications.* — Le brome sert principalement en médecine sous me de bromure de potassium et en photographie. Ses propriétés ergiques et oxydantes permettraient de l'utiliser comme le chlore s'il tait pas d'un prix trop élevé. L'industrie des couleurs artificielles en nsomme aussi des quantités notables. Ainsi il entre directement dans fabrication de l'éosine ou fluorescine tétrabromée. Pour les expé- nces de laboratoire et les recherches de chimie organique, le brome est agent précieux et devenu indispensable par la facilité avec laquelle se prête aux phénomènes de substitution et de double échange. ssi intervient-il dans une foule de réactions de synthèse organique.

*Analyse.* — Le brome libre se reconnaît facilement par la couleur l'odeur de ses vapeurs et par la propriété qu'elles ont de précipiter blanc le nitrate d'argent. Les solutions aqueuses de ce corps, agitées c du chloroforme, du perchlorure de carbone ou du sulfure de bone, cèdent leur brome à ces liquides, qui se teignent en jaune ngé. L'addition de quantités croissantes d'eau de chlore au chloro- me teinté de jaune fait peu à peu pâlir et disparaître la nuance. Le me libre ou sous forme d'hypobromite a une action décolorante très- rquée vis-à-vis de l'indigo.

Le produit du traitement par la potasse évaporé à sec et calciné four- les réactions des bromures.

Le dosage s'effectue par les mêmes procédés que ceux décrits à pro- s du chlore.

Dans les calculs il suffira de remplacer l'équivalent 35,5 du chlore r 80, équivalent du brome; de même dans les formules et les équa- ons on substituera Br à Cl.

## Iode. — I = 127.

En 1811, Courtois, salpêtrier à Paris, isola des soudes de varechs une uvelle substance solide, se transformant par la chaleur en vapeurs iolettes et donnant avec l'ammoniaque un corps détonant. Il communi- a sa découverte à Clément et Désormes. Clément soumit le nouveaups à une étude plus approfondie et fit connaître le résultat de ses cherches à l'Académie des sciences, en novembre 1813; en même mps il entretenait de ce sujet sir H. Davy, alors de passage à Paris. Clé- ent, détourné de ces travaux *par des occupations* impérieuses, en confia

la continuation à Gay-Lussac, qui publia, en 1814, un mémoire étendu et remarquable sur le nouvel élément. Presque à la même époque, Davy fit connaître de nouvelles propriétés de l'iode (ἰωειδής, violet) ou iodine, comme il l'appelait.

*Propriétés physiques.* — L'iode est solide à la température ordinaire, gris de fer, à éclat demi-métallique, cristallisé en feuillets ou lames plus ou moins épaisses, cassantes et faciles à pulvériser, opaques.

Sa densité à 17° est égale à 4,498.

Il fond à 113°,6 et bout à 175°; d'après Stas, son point d'ébullition est au-dessus de 200°.

Les vapeurs sont violettes et se condensent directement à l'état solide sous forme de lames rhomboïdales larges et brillantes ou en octaèdres allongés. A la température ordinaire, il offre déjà une tension très-marquée. Il peut se sublimer d'un endroit à l'autre dans un flacon fermé, sous l'influence d'une différence de température.

Son odeur est spéciale et caractéristique, rappelant celle du chlore ou du brome, mais moins prononcée.

Sa saveur est désagréable, amère.

Il colore la peau en jaune; mais la nuance est passagère.

*Forme cristalline.* — Octaèdres rhomboïdaux, plus ou moins modifiés.

Sa chaleur spécifique est de 0,05412 à l'état solide, et de 0,10822 à l'état liquide.

La chaleur de fusion est égale à 11,7 calories; sa chaleur de volatilisation est de 23,95 calories.

Il est mauvais conducteur de l'électricité. Très-peu soluble dans l'eau; à 10°, 1 partie d'iode exige 5524 parties d'eau. Il est assez soluble dans l'alcool et l'éther, qu'il colore en brun; dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, qu'il colore en violet.

L'iode en vapeur donne dans le tube à gaîne et avec la machine de Holtz un spectre secondaire dont les principales raies ont les longueurs d'onde suivantes (fig. 189) :

| | | |
|---|---|---|
| α | | 613 |
| β | | 607,5 |
| γ | Vive | 596 |
| δ | | 578 |
| | | 576,5 |
| | | 574 |
| | | 571,5 |
| | | 568,5 |
| ε | | 563 |
| ζ | Vive | 549,6 |
| | Vive | 547,0 |
| | Vive | 544,7 |
| | Vive | 540,7 |
| η | Vive | 534,8 |
| | Vive | 533,8 |

d'absorption de la va-
est un des plus beaux
arité de ses maxima
produits par la super-
lusieurs bandes dégra-
rouge. Il s'étend du
eu et ne coïncide pas
tre électrique.
é de vapeur est 8,716
à l'air et 126 par rap-
rogène.
*urel.* — Il se rencontre
combinaison avec les
iques, comme le chlore
, qu'il accompagne gé-
L'eau de mer renferme
de potassium, de so-
agnésium, mais en pro-
cessivement faibles et
eulement par des réac-
grande sensibilité. Les
ines, fucus, laminaires,
issent de la propriété
ie de s'assimiler les
roportions relativement
que les autres sels de la
concentrent dans leurs
résulte que la recher-
action de l'iode des cen-
égétaux sont plus prati-
us faciles qu'avec l'eau

mène analogue se pro-
animaux marins ; ainsi
les éponges, celles de di-
ques et polypiers, l'huile
morue, renferment des
ciables d'iodures.
naturelles contiennent
ode, et la proportion en
assez forte pour leur
er des propriétés médi-

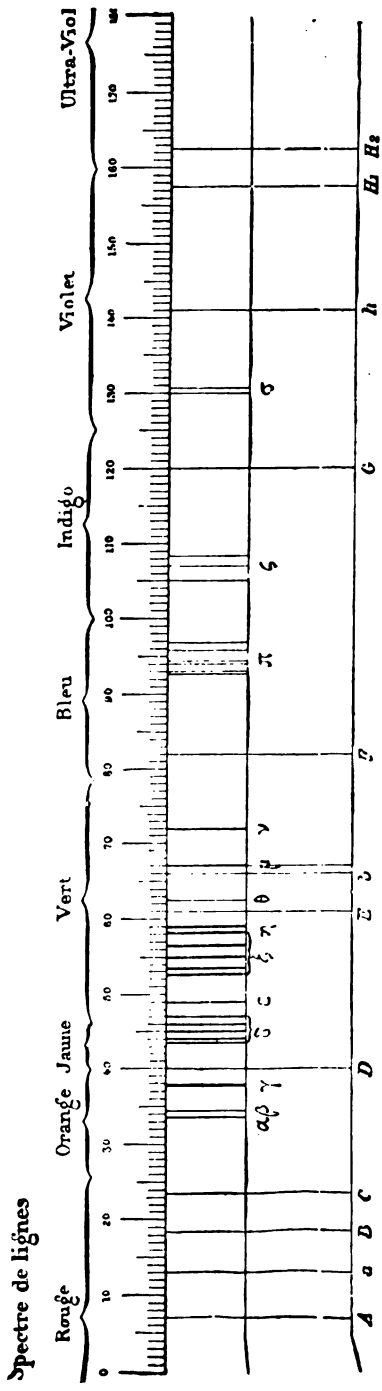



Fig. 180.

cinales. Telles sont les eaux d'Heilbronn et de Tœplitz, où l'iode est dans la proportion de 60 à 98 milligrammes par litre.

L'iode se trouve encore, sous forme d'iodures et d'iodates, dans le nitre du Chili et du Pérou, et bien que cette source soit encore peu exploitée industriellement, on doit la considérer comme une réserve d'avenir pour le précieux élément dont les applications deviennent de plus en plus importantes.

Il en est de même de certains phosphates naturels, tels que ceux du Lot, servant à la préparation des superphosphates. Les dosages ont démontré la présence de 3 à 7 dix-millièmes d'iode dans ces substances. Lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique pour les convertir en superphosphates, l'iode se dégage en liberté et sous forme d'acide iodhydrique. Jusqu'à présent on n'a pas encore réalisé l'extraction industrielle au moyen de ces matières premières.

En résumé, l'iode se trouve répandu et disséminé sur une grande étendue et dans beaucoup de produits naturels; mais on ne connaît pas de matière première qui en fournisse de grandes quantités. Jusqu'à présent c'est de la cendre des plantes marines nommées *kelp* en Écosse et *varech* en Normandie que l'on extrait la totalité de l'iode utilisé.

*Préparation.* — Les cendres provenant des varechs sont épuisées par l'eau, qui dissout de 30 à 60 p. 100 de sels solubles. Le liquide décanté est concentré; il fournit par cristallisations successives des sulfates de potasse et de soude, du chlorure de sodium, du carbonate de soude et du chlorure de potassium. On finit par arriver à une eau mère concentrée qui refuse de cristalliser. Elle renferme de l'iodure de sodium, des sulfures, des hyposulfites et du sel marin.

A Glascow, on introduit les eaux mères dans un alambic formé de deux pièces en plomb: la panse est chauffée dans un bain de sable; le col du chapiteau s'engage dans la douille d'un ballon bitubulé, dont le col diamétralement opposé est fixé dans un second ballon semblable, et ainsi de suite. Cette série d'allonges emboîtées les unes dans les autres est couchée horizontalement et sert de condensateur pour les vapeurs d'iode.

On commence par verser de l'acide sulfurique qui, réagissant sur les sulfates, sulfures et hyposulfites contenus dans les eaux mères, donne lieu à un dégagement d'acide sulfureux et à un dépôt de soufre. Lorsque la première effervescence est calmée, on ajoute le peroxyde de manganèse, 1/10 du poids des eaux mères, par portions successives, en chauffant avec précaution. Le chlore, formé par l'action du bioxyde et de l'acide sulfurique sur les chlorures, déplace l'iode des iodures. Il convient donc de graduer la proportion de manganèse pour éviter la mise en liberté d'un excès de chlore, qui entraînerait une perte d'iode en déterminant la formation d'acide iodique.

n France, les eaux mères additionnées d'une quantité convenable ide sulfurique sont portées à l'ébullition, afin de dégager l'hydrogène aré et de précipiter le soufre formé par la décomposition des sulfures es hyposulfites. Lorsque ce premier but est complètement atteint,

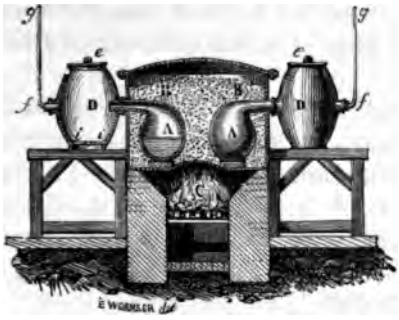


Fig. 190. — Appareil pour la sublimation de l'iode.

, cornues en grès placées des à dos. — B, bain de sable en fonte. — C, Foyer. — D, vase condensateur avec n faux fond f percé pour l'écoulement de l'eau. — e, couvercle mobile. — f, g, tube pour l'échappement des vapeurs d'eau.

il importe qu'il le soit, on dirige au sein du liquide refroidi et cla- é un courant de chlore gradué de façon à décomposer tout l'iodure potassium sans oxyder l'iode libre par un excès de chlore. Le produit ise dépose est bien lavé, égoutté dans des vases en grès à double fond, enfin sublimé dans des cornues en grès chauffées au bain de sable, mme le montre la figure 190.

*Propriétés chimiques.* — Les affinités de l'iode comme élément ectronégatif sont moins marquées que celles des trois premiers corps groupe, comme cela résulte des déterminations calorimétriques sui- ites, comparées à celles du chlore et du brome.

D'après Berthelot et Thomsen il y a absorption de chaleur lors de la mbinaison de l'iode avec l'hydrogène et de la formation de l'acide meux anhydre (I + II); l'effet thermique est pour une molécule ou équivalent égal à — 6040 (Thomsen, *Berichte der chem. Gesell.*, VI, p. 1535).

CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS IODÉS BINAIRES.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Acide iodhydrique hydraté. . . . | (I H . Aq .) | donne | + 19210 | Thomsen. |
| | (I . H . Aq .) | — | + 13170 | |
| Iodure de potassium . . . . . | (I . K) *s*. | — | + 79800 | |
| Iodure de plomb. . . . . | ($I^2$ . Pb) *s*. | — | + 39600 | |
| Sous-iodure de cuivre . . . . . | ($I^2$ . $Cu^2$) *s*. | — | + 32600 | |
| Sous-iodure de mercure. . . . . | ($I^2$ . $Hg^2$) *s*. | — | + 48400 | |
| Biiodure de mercure. . . . . | ($I^2$ . Hg) *s*. | — | + 34400 | |
| Iodure d'argent . . . . . | (I . Ag) *s*. | — | + 13800 | |
| Protoiodure d'or . . . . . | (I . Au) *s*. | — | — 5500 | |

On s'explique ainsi pourquoi le chlore et le brome déplacent l'iode de ses combinaisons avec les métaux et l'hydrogène.

La lumière solaire est sans effet, à la température ordinaire, pour provoquer la combinaison de l'hydrogène avec l'iode; bien plus, l'acide iodhydrique gazeux est peu à peu et complètement décomposé par cet agent. Les rayons bleus et violets sont les plus actifs pour produire ce résultat.

Un mélange d'iode et d'hydrogène en proportions équivalentes, chauffé en vase clos au-dessus de 200°, donne lieu à un phénomène de combinaison limitée par une action inverse. En effet, l'acide iodhydrique, dans les mêmes conditions de température, subit une décomposition également incomplète, et dans les deux cas la limite est la même. Les vitesses de ces deux réactions inverses sont très-variables avec certaines conditions et dépendent surtout de la température.

Ainsi à 265° on ne décompose au bout d'un mois que 2 p. 100 de la masse d'acide iodhydrique. A cette température il faut compter par mois pour atteindre la limite; à 350° on peut compter par jours et à 440° par heures. La vitesse de la réaction varie aussi beaucoup avec la pression du mélange de vapeur d'iode et d'hydrogène.

Dans les gaz condensés, la combinaison a lieu plus vite. La grandeur de la limite change avec la température comme dans tous les phénomènes de dissociation; elle dépend aussi, mais à un moindre degré, de la pression. Les corps poreux facilitent les deux phénomènes inverses et augmentent leur vitesse, de sorte qu'on atteint plus rapidement la limite pour une température donnée. Ils produisent donc les mêmes effets qu'une augmentation de pression.

A une pression moyenne de 2 atmosphères la limite est donnée par le nombre 0,186 à 350° et par 0,250 à 440°.

Ces nombres expriment le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.

La présence d'un excès de l'un ou de l'autre élément donne de la stabilité au composé et augmente par conséquent la proportion limite d'acide iodhydrique formé à une température et à une pression données; mais le sens du phénomène représenté par une courbe ne permet pas de conclure qu'en augmentant indéfiniment la masse de l'un des corps par rapport à l'autre, on tendrait vers une combinaison totale.

Ces importants résultats ont été publiés par M. G. Lemoine (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), t. XII, p. 145).

Avec l'iode, les phénomènes de substitution à l'hydrogène dans les combinaisons du carbone sont encore possibles, mais dans la plupart des cas il est nécessaire d'enlever l'hydrogène au moyen d'un agent qui possède une tendance plus marquée à se combiner avec lui.

C'est ainsi qu'en chauffant la benzine avec de l'iode seul on ne produit aucune réaction; mais en faisant intervenir, en outre, l'acide iodique, dont l'oxygène brûle l'hydrogène du carbure, on forme des dérivés de substitution iodés de la benzine.

L'iode réagit néanmoins sur l'ammoniaque en donnant de l'acide iodhydrique. Il se comporte aussi comme oxydant en présence de l'eau et d'une substance oxydable, telle que l'acide sulfureux ou l'acide arsénieux :

$$\begin{cases} [S\Theta^2 + H^2\Theta + I^2 + Aq = 2IH.Aq + S\Theta^3.Aq] \\ SO^2 + HO + I + Aq = IH.Aq + SO^3.Aq. \end{cases}$$

L'iode ne s'unit pas directement à l'oxygène ordinaire; mais il est brûlé par l'ozone et transformé en acides iodeux et iodique. Les corps oxydants, tels que l'acide nitrique, l'acide chlorique, lui cèdent de l'oxygène et le convertissent en acide iodique.

Parmi les métalloïdes, le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le silicium et le bore s'unissent directement à l'iode.

*Usages.* — L'iode a reçu d'importantes applications en médecine et en chirurgie, aussi bien sous forme d'élément libre que d'iodure alcalin. On l'emploie en photographie. Dans les laboratoires il rend des services fréquents, analogues à ceux du chlore et du brome.

L'industrie en a consommé pour la fabrication des couleurs artificielles; mais, à cause de son haut prix, on cherche autant que possible à lui substituer d'autres agents.

*Analyse.* — Rien n'est plus facile que de reconnaître l'iode libre. L'odeur et la coloration violette de ses vapeurs, la teinte violette qu'il communique à ses solutions, même très-étendues, dans le chloroforme ou le sulfure de carbone, et surtout la coloration bleu intense qu'il développe dans une solution d'empois d'amidon, permettent d'en déceler des traces presque impondérables. On peut avoir recours aux deux derniers caractères quand on recherche la présence de l'iode dissous en petites quantités dans l'eau : on ajoute au liquide un peu d'empois d'amidon qui le colore en bleu foncé, ou bien on agite la solution aqueuse avec quelques gouttes de chloroforme, qui se teinte en violet en se réunissant au fond.

La réaction de l'amidon ne réussit qu'à la température ordinaire; au-dessus de 50° la teinte bleue tend à disparaître.

Le dosage de l'iode libre a été indiqué implicitement lorsque nous avons étudié le chlore (voir *Chlore*).

*Équivalent ou poids atomique.* — L'équivalent et le poids atomique de l'iode se confondent.

une quantité donnée d'argent.

D'après Marignac, on ne peut obtenir l'iode parfait exempt de chlore qu'en le transformant en iodate que l'o ser plusieurs fois.

# CHAPITRE III

## TROISIÈME FAMILLE OU FAMILLE DE L'OXYGÈNE

### OXYGÈNE — SOUFRE — SÉLÉNIUM — TELLURE

---

ɜ caractères généraux les plus tranchés des éléments de cette famille

Des tendances électronégatives très-prononcées qui vont en décrois-
comme dans la famille du chlore, à mesure que le poids atomique
ɜquivalent augmente;
Une affinité marquée pour l'hydrogène et les métaux ;
Un volume gazeux de chacun de ces éléments s'unit à deux volumes
rogène ; la combinaison s'effectue avec condensation d'un tiers.
ɜ poids atomiques adoptés sont tous doubles des anciens équivalents.
ɜ volumes atomiques sont égaux ou très-voisins.

**Oxygène.** — Poids atomique $\Theta = 16$. Équivalent $O = 8$.

*storique de sa découverte.* — Ce corps s'offre de lui-même au chi-
ɜ, car il existe en liberté dans l'air au sein duquel nous vivons. Il
agissait donç pas de le découvrir, mais de cesser de le méconnaître.
ɪ combustion du bois, du charbon, la respiration animale, la conver-
des métaux en terres par la calcination au contact de l'air sont au-
de manifestations de son activité chimique, se présentant forcément
bservation, et dont l'étude a préoccupé de tout temps les savants et
philosophes.
'augmentation de poids des métaux calcinés et convertis en terre a
observée à une époque très-reculée. Geber, chimiste du huitième
le, en parle clairement à propos du plomb et de l'étain ; mais ce ne
que beaucoup plus tard, en 1630, que Jean Rey, médecin périgour-
, songea à expliquer cette augmentation de poids par la fixation d'une
taine quantité d'air, *par le mélange de l'air espessi.*
L'existence d'un principe particulier, contenu dans l'air et jouant un

rôle actif dans la respiration et dans la combustion, avait été entrevue et admise dès la seconde moitié du dix-septième siècle par un chimiste anglais, Mayow (1669). Considérant que le salpêtre est formé d'une partie fixe, l'alcali, et d'une partie volatile, Mayow fait observer que les matériaux salpêtrés lessivés se chargent de nouveau de salpêtre, s'ils restent exposés à l'air pendant quelque temps. La partie volatile de ce sel doit donc provenir de l'air, tandis que l'alcali ou l'élément fixe est fourni par les plâtras.

L'acide nitrique ne peut exister tout formé dans l'air, qu'il rendrait irrespirable, mais il prend naissance aux dépens d'un principe aérien, et ce principe est le même que celui qui détermine la combustion et entretient la respiration ; c'est le *spiritus nitro-aerei*. Ainsi, d'après le chimiste anglais Mayow, la respiration, la combustion dans l'air et le pouvoir comburant du salpêtre sont produits par un seul et même principe[1].

Les particules nitro-aériennes sont absorbées aussi bien par les poumons que par les métaux se convertissant en terre ou par le charbon brûlant dans l'air.

En face d'idées aussi nettes et aussi rapprochées de la vérité sur les phénomènes les plus importants de la chimie et de la physiologie, on se demande comment elles n'ont exercé qu'une influence très-restreinte sur les progrès scientifiques, pour tomber ensuite dans l'oubli complet pendant près d'un siècle.

Il n'a manqué à Mayow, pour saisir dans son ensemble le phénomène de la combustion, que d'isoler ces particules nitro-aériennes dont il analyse les effets ; il lui a manqué aussi cette puissance et cette logique expérimentales qui permirent à Lavoisier de déchirer définitivement le voile qui masquait le vrai sens des phénomènes.

Entre Mayow qui devine et entrevoit la vérité et Lavoisier qui l'établit par des preuves irrécusables et l'impose à ses contemporains, vient se placer la célèbre théorie du *phlogistique*, imaginée par Becher[2] et formulée d'une manière plus précise par son disciple Stahl[3]. Adoptée par la plupart des savants du dix-septième et du dix-huitième siècle, cette

1. « Quanquam autem spiritus nitri totaliter ab aere non procedat, credendum tamen est partem ejus aliquam ab aere oriundam esse.

« Concedendum esse arbitror non nihil, quicquid sit, aereum ad flammam quamcumque conflandam necessarium esse, at non est existimandum pabulum igneo-aereum ipsum aereum esse, sed tantum partem ejus magis activam igneamque constituere.

« Partem nitro-aeream nihil aliud quam particulas ejus igneo-aereas esse, quæ ad flammam quamcumque conflandam omnino necessariæ sunt. Quocirca particulas istas igneas, aeriqueque communes, particulas nitro-aereas sive spiritum nitro-aereum in futurum nuncupare licet.

« Credendum est animalia ignemque particulas ejusdem generis ex aere exhaurire. »

(Mayow, *Tractatus quinque medico-physici*, 1669.)

2. Becher (Jean-Joachim), né à Spire en 1635, mort en 1682.

3. Stahl (Georges-Ernest), né à Ansbach en 1660, mort en 1734.

: de la combustion ne succomba qu'après une lutte très-vive sous ups que lui portèrent les travaux et l'argumentation victorieuse roisier.

r Becher et Stahl, la combustion est une décomposition ; tous les combustibles renferment un principe commun, *terra pinguis* de r, phlogiston ou phlogistique de Stahl. En se changeant en terres, oxydant comme nous dirions maintenant, les métaux perdent leur gistique. Le soufre contient beaucoup de phlogistique uni à de l'huile itriol. Le noir de fumée est presque entièrement formé de phlogis- ; aussi, chauffé avec une terre, il lui cède une partie de cette sub- ce, et le métal se trouve reconstitué par l'union de la terre avec le gistique du noir de fumée.

insi un corps qui brûle perd quelque chose ; une terre ramenée à t métallique gagne un nouveau principe. Cette manière d'envisager phénomènes ne tient, on le voit, aucun compte de l'augmentation de s éprouvée par les métaux calcinés ; bien plus, elle marche en sens traire de cet ordre de faits connus déjà alors ; son succès est une ve du peu de cas que les chimistes faisaient, avant Lavoisier, des nées quantitatives.

ependant, si nous voulons voir dans le phlogiston de Stahl un prin- très-subtil, impondérable, nous pouvons l'assimiler à la chaleur qui légage pendant la combustion. La théorie du phlogistique se relierait i aux idées actuelles, avec cette différence qu'elle néglige entière- t l'intervention d'un second élément, de l'oxygène, et ne tient pas pte de sa fixation sur le métal qui change d'état en perdant de la leur, ainsi que de l'augmentation de poids qui en résulte.

De 1770 à 1780 se succédèrent une série de découvertes et de recher- s qui conduisirent à la connaissance de l'oxygène et de son rôle dans combustion et la respiration. Joseph Priestley[1] observe que l'air fixe cide carbonique) développé par la respiration des animaux et qui rend atmosphère asphyxiante, se transforme en air respirable sous l'influence s plantes. Il constate que le gaz nitreux (bioxyde d'azote) qu'il venait découvrir fait éprouver à l'air une diminution de volume d'autant plus grande que cet air est moins vicié par la respiration. Un charbon enflammé dans un volume limité d'air produit de l'air fixe ; le volume de l'air ainsi converti en *air fixe* absorbable par la chaux est égal à environ le cinquième de l'air employé ; le résidu non absorbable n'en- tretient ni la respiration ni la combustion, et n'agit plus sur un mé- lange humide de fer et de fleur de soufre.

De son côté, Rutherford démontre que l'air confiné dans lequel ont

1 Né à Fieldhead (Yorkshire) *en 1733, mort en 1804.*

respiré des animaux n'est pas seulement devenu impropre à la combustion et à la respiration par suite de la présence de l'air fixe qui s'est formé, mais parce qu'il contient par lui-même un principe irrespirable et non comburant; en enlevant l'air fixe au moyen de l'eau de chaux, on n'améliore pas les qualités de l'air vicié.

En 1772, Priestley, en chauffant du salpêtre dans un canon de fusil, dégage un gaz éminemment apte à la combustion. Un peu plus tard (1774) il obtient le même gaz par la décomposition ignée de la terre mercurielle (oxyde rouge de mercure) préparée en chauffant le mercure dans des vases ouverts, et par celle du minium.

Presque à la même époque (1774 et 1775), Schéele, travaillant d'une façon tout à fait indépendante et sans avoir connaissance des résultats de Priestley, arrivait à des conclusions semblables. Il traite des volumes limités d'air par divers réactifs absorbants, tels que sulfures alcalins, sulfites, phosphore enflammé, et constate une diminution de volume de 20 à 30 pour 100; il découvre une seconde fois l'oxygène en chauffant faiblement un mélange de salpêtre et d'huile de vitriol, ou bien encore le salpêtre seul, un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique.

Priestley et Schéele, auteurs indépendants de cette découverte simultanée, en méconnurent tous deux le véritable caractère. Pour le premier, l'oxygène isolé est de l'*air déphlogistiqué* apte à s'emparer du phlogiston des combustibles; pour le second, il représente de la chaleur qui s'est décomposée en phlogistique et en air comburant. Ainsi, quand on chauffe le salpêtre ou le manganèse, c'est le *calorique* qui se dédouble, d'après Schéele, en phlogistique se portant sur le salpêtre ou le manganèse et en air comburant; lorsqu'on enlève l'oxygène à l'air par un réactif absorbant, la partie soustraite s'est unie au phlogistique du réactif et s'est transformée en chaleur qui traverse les parois du vase. Le gaz comburant, l'air vital, l'air déphlogistiqué, semblaient devoir rester, entre les mains de ceux qui l'avaient isolé, sans portée sérieuse pour le développement ultérieur de la chimie. Heureusement à cette même époque Lavoisier était armé pour donner à cette découverte sa véritable signification et en tirer ses principales conséquences.

L'illustre savant français confirme d'abord par des expériences indiscutables l'augmentation de poids éprouvée par les métaux calcinés à l'air; il démontre que le phosphore et le soufre en brûlant donnent des produits dont le poids est plus considérable que celui du soufre ou du phosphore employés, et il attribue cette augmentation à l'absorption d'une certaine quantité d'air[1]. Il reconnaît, comme l'a fait Black, que

1. Il paraît certain que Lavoisier n'avait aucune connaissance de l'ouvrage de Jean Rey, dont on n'a retrouvé que deux exemplaires. Pli cacheté déposé à l'Académie des sciences en 1772.

ıffé au contact de l'air, dans un espace clos et restreint, déter-
diminution dans le volume de cet air; en même temps le
ıgmenté de poids d'*une quantité représentant exactement le*
*l'air qui rentre dans le vaisseau au moment de son ouver*

ıprend, d'après cela, comment l'air déphlogistiqué de Priestley
pyrogéné de Schéele, dont il répète les expériences, devient tout
pour lui la partie de l'air atmosphérique qui, dans la combus-
ıit au combustible et augmente son poids[2]. L'air éminemment
ient par la calcination de la terre mercurielle; celle-ci, chauffée
charbon, se réduit comme d'autres terres et fournit de l'air fixe
rbonique); enfin le même air fixe se forme par la combustion
ıne ou du diamant dans l'air ordinaire et dans l'air pur.
ier, rapprochant ces faits et les reliant par la méthode des pe-
ive à conclure avec autorité que l'air pur (oxygène) est *combiné*
ure dans la terre mercurielle, d'où la chaleur le *dégage;* que
engendré par l'action du charbon sur les terres est le résultat
*ritable combustion* aux dépens de l'air pur que ces terres ren-
uni au métal, et que cette combustion est comparable à celle
ıon dans l'oxygène. En 1787, Lavoisier formule avec plus d'am-
théorie de la combustion[3] et la développe dans ses travaux ul-
pour arriver enfin à fonder la base inébranlable de tout un
de chimie.
s paraît inutile de faire ressortir davantage l'abîme profond qui
es conceptions grandioses des errements de l'école de Stahl.
importance et la multiplicité des phénomènes qu'elle explique,
éthode et la logique rigoureuse et serrée des raisonnements et des
ces instituées comme preuves, la théorie de la combustion est
plus belles conceptions de l'esprit humain et des plus grandes
es de la science.
intéressant et beau de voir un homme entouré, comme l'était La-
son époque, d'idées fausses, de notions vagues et confuses sur
e des corps, saisir une pensée juste et vigoureuse, s'y attacher
e conviction inébranlable et marcher droit au but sans s'égarer

*gène peut être obtenu sous deux états allotropiques.* — La
tion la plus stable est celle qui se trouve dans l'air atmosphé-
ı que l'on isole par l'action de la chaleur sur certains composés,
l'oxyde rouge de mercure, le bioxyde de manganèse. L'autre,

*res* de Lavoisier, t. II, p. 105.
, t. II, p. 125.
, t. II, p. 226.

connue sous le nom d'*ozone* (de ὄζω, je sens), a été découve Schoenbein ; elle ne se forme que dans des circonstances spé Nous étudierons séparément chacun de ces deux états de l'oxygè

### Oxygène ordinaire.

L'oxygène, longtemps considéré comme gaz permanent, a été l récemment par M. Cailletet d'abord, et ensuite par M. Pictet. A gazeux, il est incolore, inodore, sans saveur. La densité par rap l'air est égale à 1,10563 ; par rapport à l'hydrogène, elle est é 15,95 ou à 16. Le litre d'oxygène mesuré à 0° et à 760 millimè pression pèse 1gr,437. Son indice de réfraction est égal à 1,0( Sa chaleur spécifique en volume est égale à 0,2405. C'est le pl gnétique de tous les gaz.

On sait peu de chose encore sur les propriétés de l'oxygène li D'après les expériences approximatives de M. Pictet, la densité de gène liquide serait à peu près égale à l'unité. Ce résultat est d' avec les prévisions de M. Dumas. En effet, les volumes atomiqu éléments d'une même famille étant généralement égaux ou très-v et le volume atomique du soufre étant $\frac{32}{2} = 16$, celui de l'oxygè également 16 ; il en résulte que la densité de l'oxygène liquide ou ne peut pas s'écarter beaucoup de l'unité.

L'oxygène est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. En se diss il obéit aux lois générales de la solubilité des gaz dans les liquides à-dire que le coefficient de solubilité (rapport entre le volume absorbé et le volume du liquide absorbant) est variable avec la ten ture, mais indépendant de la force élastique du gaz, pourvu que lume gazeux absorbé soit mesuré à la pression du gaz surmont liquide.

Le tableau suivant donne les coefficients de solubilité dans l'e dans l'alcool, déterminés de 5 en 5 degrés, depuis 0 jusqu'à 20 de

| Température. | Coefficient de solubilité dans l'eau. | Coefficient de solubilité dans l'alcool. |
|---|---|---|
| 0°. . . . . | 0,04114 | 0,28397 |
| 5°. . . . . | 0,03628 | 0,28397 |
| 10°. . . . . | 0,03250 | 0,28397 |
| 15°. . . . . | 0,02989 | 0,28397 |
| 20°. . . . . | 0,02838 | 0,28397 |

On remarquera qu'avec l'alcool le coefficient ne varie pas avec l pérature ; dans les expériences on n'a observé qu'une variation très-f qui n'intéresse que la 3e décimale. Le nombre 0,28397 est la mo des déterminations. Certains corps solides à l'état de fusion igné

que l'argent, l'or, la litharge, jouissent de la propriété d'absorber et de dissoudre l'oxygène en quantités souvent très-grandes. Ainsi l'argent fondu peut dissoudre jusqu'à 22 fois son volume d'oxygène. Au moment de la solidification du métal, le gaz se dégage brusquement et détermine une véritable éruption. Ce phénomène porte le nom de *rochage*.

L'oxygène ne donne qu'un spectre de lignes ou un spectre secondaire.

Illuminé par la décharge d'induction dans les tubes de Geissler, il fournit à l'examen spectroscopique une série de raies irrégulières qui dominent surtout dans la partie bleue (fig. 191).

Les principales sont :

| | Longueur d'onde. |
|---|---|
| α Vive. . . . . | 617,1 |
| β Faible . . . . . | 521,0 |
| γ Faible . . . . . | 492,0 |
| δ 3 raies de. . . . . | 471 à 464 |
| ε { . . . . . | 446,7 |
| | . . . . . | 441,8 |
| ζ { Vive. . . . . | 434,8 |
| | . . . . . | 431,8 |
| θ 3 raies diffuses . . | 423 à 418,4 |
| μ . . . . . | 411,9 |
| ν raie triple. . . . . | 408,0 |

*État naturel.* — L'oxygène est l'élément le plus abondant et le plus répandu. Il constitue à lui seul plus de la moitié de la masse du globe terrestre. L'air atmosphérique en contient un cinquième de son volume; l'eau est formée de 8/9 en poids d'oxygène pour 1/9 d'hydrogène. La plupart des roches formant la partie de l'écorce terrestre accessible à nos investigations sont des composés oxygénés

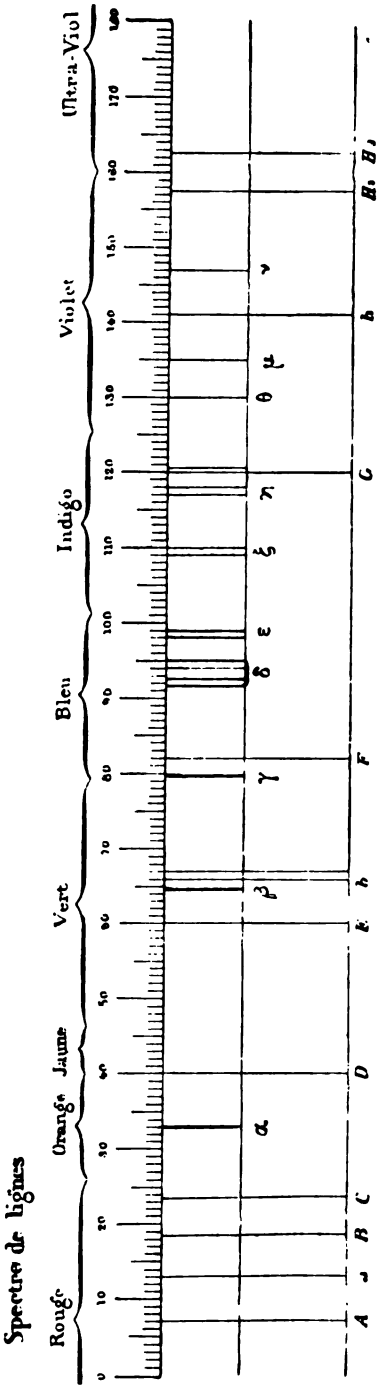



Fig. 191. — Oxygène.

(silicates, carbonates, sulfates) ; il en est de même des substances élaborées par les êtres doués de vie.

Cette grande diffusion fait prévoir le rôle prépondérant de l'oxygène dans l'ensemble des phénomènes cosmiques.

*Préparation.* — Dans bien des circonstances où l'oxygène joue un rôle, on se contente d'utiliser l'air atmosphérique, dont on dispose largement et sans frais. Il est nécessaire dans d'autres cas d'employer le gaz pur et exempt de tout mélange étranger.

La préparation de l'oxygène au moyen de l'air atmosphérique ne peut être effectuée directement. On ne connaît, en effet, aucun moyen pour absorber l'azote sans toucher à l'oxygène, et ce n'est que par un détour que l'on arrive à retirer l'oxygène du gaz atmosphérique, grâce à quelques substances qui sont aptes à se combiner à l'oxygène dans des conditions déterminées et limitées, et qui peuvent de nouveau abandonner le gaz dans d'autres conditions.

C'est ainsi que procéda Lavoisier dans l'expérience classique de l'analyse de l'air. Du mercure chauffé pendant plusieurs jours vers 350°,

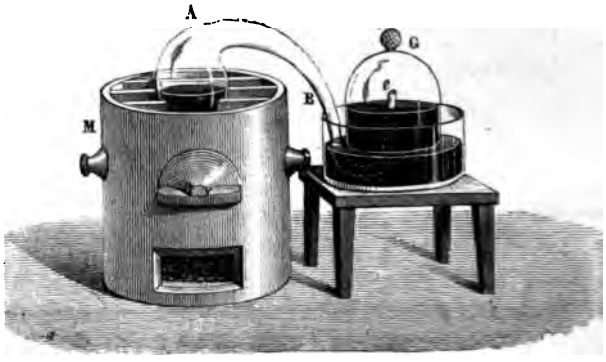



Fig. 192. — Appareil de Lavoisier pour l'analyse de l'air.

dans une cornue à col recourbé AB, en présence d'une quantité limitée d'air, absorba tout l'oxygène en produisant de l'oxyde rouge de mercure (fig. 192).

Le précipité *per se*, ou terre mercurielle, étant introduit dans une petite cornue en verre munie d'un tube de dégagement pour les gaz, et chauffé vers la température rouge, se décompose en oxygène que l'on peut recueillir sur la cuve à eau, et en mercure qui reste dans la cornue (fig. 193).

Les procédés de M. Boussingault et de MM. Tessié du Motay et Maréchal, ayant pour but la préparation industrielle et économique de l'oxygène pur au moyen de l'air, sont fondés sur des principes analogues.

M. Boussingault remplace le mercure par la baryte (oxyde de baryum),

ps qui absorbe l'oxygène de l'air au rouge sombre pour former un ond oxyde plus riche en oxygène (bioxyde de baryum), décomposable rouge vif en oxygène et en baryte. On comprend qu'en alternant les ux températures de combinaison et de décomposition, et en faisant er à travers la baryte pendant la première phase un courant d'air, que

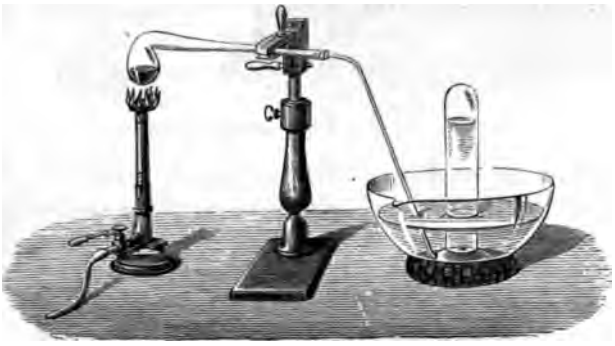


Fig. 193. — Appareil pour la décomposition de l'oxyde de mercure.

'on interrompt pendant la seconde pour recueillir l'oxygène mis en liberté, on puisse préparer théoriquement des quantités indéfinies d'oxygène ur avec une proportion restreinte de baryte. En pratique, il arrive qu'au out d'un certain nombre d'opérations successives la baryte s'est frittée u point de ne plus pouvoir absorber l'oxygène de l'air, les surfaces de ontact demeurant très-peu étendues. On diminue cet inconvénient en nélangeant la baryte avec des corps réfractaires, tels que la chaux, la nagnésie. L'expérience se fait dans des tubes ou cylindres en fer ou en onte, placés dans un four dont on peut régler la température et qui sont lutés intérieurement et extérieurement. L'air que l'on fait passer à travers la baryte contenue dans le cylindre doit être humide, mais privé d'acide carbonique. Ce dernier gaz s'accumulerait peu à peu sur la baryte, avec laquelle il forme un composé indécomposable par la chaleur (carbonate de baryte). Avec ces précautions, le procédé de M. Boussingault peut devenir industriel.

MM. Tessié du Motay et Maréchal remplacent la baryte par un mélange de soude caustique et d'oxyde noir de manganèse. Ce mélange chauffé vers 350° et traversé par un courant d'air absorbe l'oxygène et se convertit en manganate vert de soude :

$$[Mn\,O^2 + Na^2\,O\,H^2\,O + O = Mn\,O^3\,Na^2\,O + H^2\,O].$$
$$Mn\,O^2 + Na\,O\,HO + O = Mn\,O^3\,Na\,O + HO.$$

Le manganate de soude formé se décompose, sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau surchauffée à environ 450°, en oxygène, soude caustique et bioxyde de manganèse : les deux derniers corps restent mé-

langés et servent à la production de nouveau manganate. L'opérati se fait dans des cornues en fonte à section elliptique de 2m,20 de lo

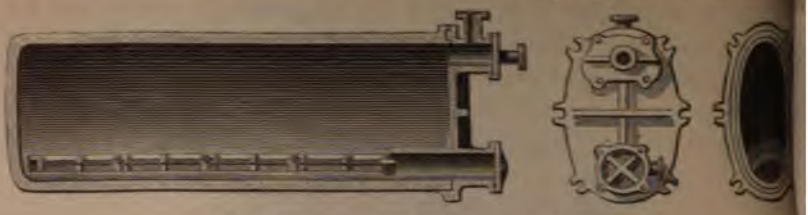


Fig. 194. — Cornue pour la préparation de l'oxygène.

gueur, et dont le grand axe a 0m,70 et le petit axe 0m,35. Elles so disposées horizontalement dans un four, le grand axe vertical (fig. 194)

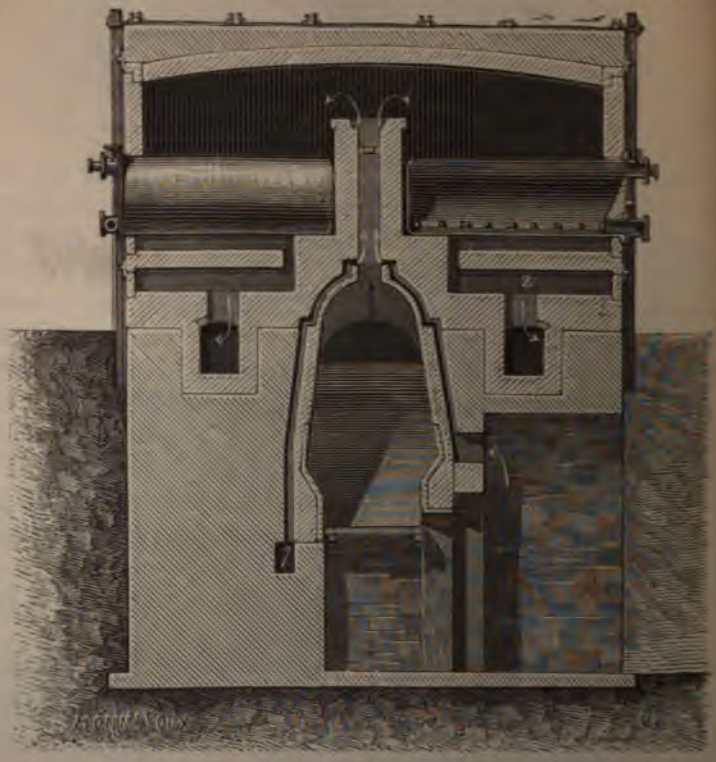


Fig. 195. — Appareil Tessié du Motay pour la préparation industrielle de l'oxygène (coupe transversale).

Dans l'intérieur des cornues on dispose une ligne de grilles en fon bombées, sur lesquelles on place le manganate de soude en morceau qui remplissent l'appareil. Les tampons de fermeture portent à la parti supérieure des ajutages pour l'introduction de l'air ou de la vapeur. U

ge à la partie inférieure permet la sortie de l'azote, de l'oxy-
la vapeur d'eau (fig. 195).

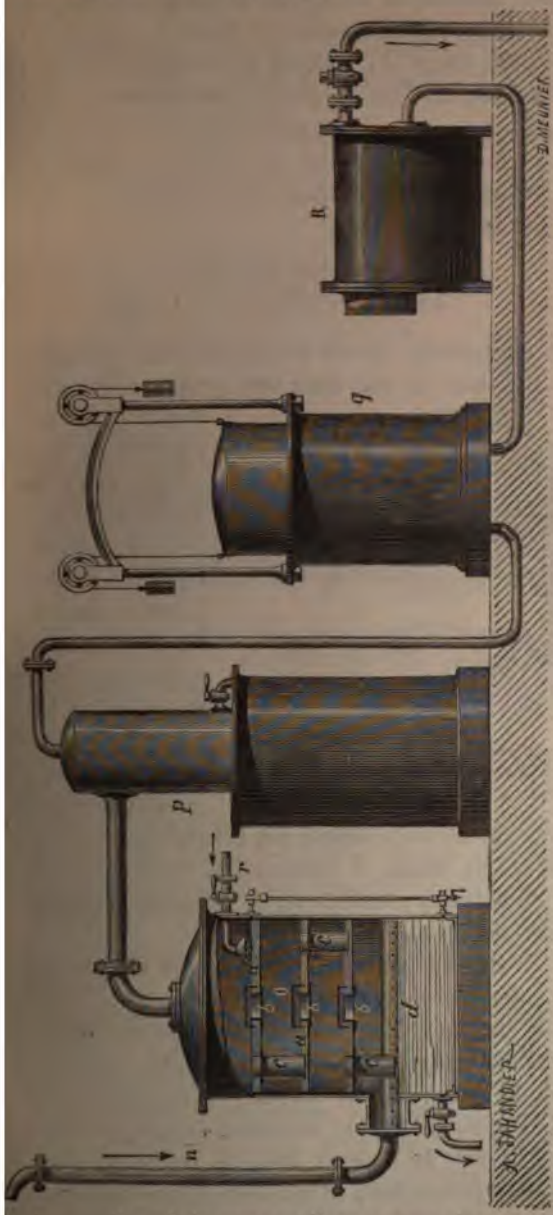



Fig. 196. — Appareil pour refroidir l'oxygène à la sortie des cornues.

*n*, tuyau d'arrivée de l'oxygène sortant des cornues. — O, condenseur réfrigérant ou cylindre partagé en compartiments par des cloisons *a* et offrant les quatages centraux *b*, par où s'écoule le gaz, et les tuyaux *c* pour l'écoulement de l'eau froide qui arrive par le robinet *r*. — *p*, appareil pour l'élimination de la vapeur globulaire entraînée. Le gaz y lèche intérieurement des surfaces métalliques. — *q*, gazomètre régulateur. — R, compteur.

ygène, mélangé de vapeur d'eau, passe dans un appareil conden-
ui le refroidit, et se rend de là *dans les* gazomètres (fig. 196).

Les procédés de préparation de l'oxygène les plus usités et les p commodes dans les laboratoires sont fondés sur l'emploi de cert composés oxygénés, naturels ou artificiels, décomposables par la cha seule ou par la chaleur aidée du concours d'autres substances. On f plus particulièrement usage du bioxyde de manganèse ou pyrolu minerai assez abondant, ou d'un sel préparé artificiellement, le chlo de potasse.

Le peroxyde de manganèse, réduit en poudre et chauffé forteme vers 500°, perd le tiers de son oxygène et se change en oxyde roug indécomposable par la chaleur :

$$[3\,Mn\,O^2 = Mn^3\,O^4 + O^2].$$
$$3\,Mn\,O^2 = Mn^3\,O^4 + O^2.$$

A cause de la température élevée nécessaire pour provoquer la d composition, l'expérience se fait dans une cornue réfractaire en gr dans laquelle on m l'oxyde noir; elle e placée dans un four réverbère.

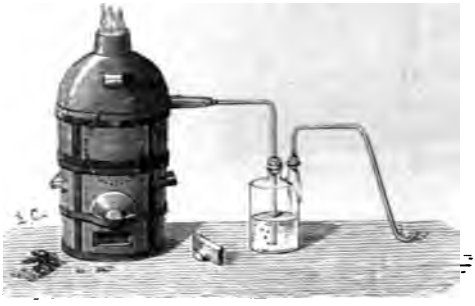


Fig. 197.— Appareil pour la préparation de l'oxygène par le bioxyde de manganèse.

On adapte au col de l cornue un tube de dégagement, qu'il est bon d munir d'un tube de sûreté contenant du mercure afin d'éviter les absorptions. Le gaz est recueill sur la cuve à eau ou sur l cuve à mercure (fig. 197).

Comme le peroxyde naturel contient des calcaires se décomposant en acide carbonique et en chaux, il convient de laver l'oxygène obtenu avec une lessive de potasse, pour enlever le gaz acide carbonique, surtout abondant dans les premières portions.

On a proposé de chauffer au rouge un mélange de peroxyde et d silice pour augmenter les rendements en oxygène.

Un kilogramme de peroxyde de manganèse du commerce (impur fournit par la chaleur rouge 60 à 65 litres de gaz, selon sa richesse en peroxyde réel. Le peroxyde pur doit et peut en donner 85 litres.

La présence de l'acide sulfurique concentré facilite la décomposition de l'oxyde noir et permet de l'opérer dans un ballon en verre chauffé au bain de sable avec précaution; la quantité d'oxygène fournie par un même poids d'oxyde est aussi plus grande que tout à l'heure; elle est égale à la moitié de l'oxygène total de l'oxyde. En effet, on obtient

aire l'oxygène, une combinaison d'acide sulfurique avec un oxyde de manganèse contenant moitié moins d'oxygène que la substance primitive (sulfate de manganèse) :

$$[S O^3 H^2 O + Mn O^2 = S O^3 Mn O + O + H^2 O].$$
$$S O^3 H O + Mn O^2 = S O^3 Mn O + O + H O.$$

L'expérience se fait dans l'appareil représenté par la figure 198.

Fig. 198. — Appareil pour la préparation de l'oxygène avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

A, ballon à réaction contenant le peroxyde et l'acide sulfurique, muni d'un tube de sûreté. — B, flacon de Woolf pour laver le gaz. — C, éprouvette pour recueillir le gaz.

Il convient d'employer le peroxyde en poudre fine et d'ajouter, en remuant bien, assez d'acide sulfurique pour former une bouillie épaisse et homogène; si une partie de la poudre restait sèche et adhérente aux parois du ballon, il pourrait y avoir surchauffe et rupture du verre.

Le chlorate de potasse fournit l'oxygène le plus pur, et cela avec une grande facilité; aussi s'en sert-on presque exclusivement dans les laboratoires pour remplir les gazomètres de provision, si utiles dans une foule d'expériences.

Ce produit artificiel et commercial, chauffé au-dessus de son point de fusion (400°), se décompose en oxygène et en un sel très-voisin par ses propriétés du sel marin, le chlorure de potassium.

On obtient, quand l'expérience est complète, 39 parties en poids d'oxygène pour 100 de chlorate. Pour atteindre cette limite de rendement, il est nécessaire d'élever la température finale jusqu'au ramollissement du verre. La décomposition s'opère en deux temps. Au commencement, elle débute dès que le chlorate est fondu; la liqueur bouillonne et fait effervescence, plus ou moins vivement, suivant que

Les procédés de préparation de l'oxygène les plus usités et l commodes dans les laboratoires sont fondés sur l'emploi de composés oxygénés, naturels ou artificiels, décomposables par la seule ou par la chaleur aidée du concours d'autres substances. plus particulièrement usage du bioxyde de manganèse ou py minerai assez abondant, ou d'un sel préparé artificiellement, le de potasse.

Le peroxyde de manganèse, réduit en poudre et chauffé fo vers 500°, perd le tiers de son oxygène et se change en oxyd indécomposable par la chaleur :

$$[3\,Mn\,O^2 = Mn^3\,O^4 + O^2].$$
$$3\,Mn\,O^2 = Mn^3\,O^4 + O^2.$$

A cause de la température élevée nécessaire pour provoque composition, l'expérience se fait dans une cornue réfractaire dans laquelle l'oxyde noir; placée dans un réverbère.

Fig. 197.— Appareil pour la préparation de l'oxygène par le bioxyde de manganèse.

On adapte au cornue un tube gement, qu'il est munir d'un tube contenant du n afin d'éviter les tions. Le gaz est sur la cuve à eau cuve à mercure (fi

Comme le peroxyde naturel contient des calcaires se décomp acide carbonique et en chaux, il convient de laver l'oxygène avec une lessive de potasse, pour enlever le gaz acide carboniq tout abondant dans les premières portions.

On a proposé de chauffer au rouge un mélange de peroxyd silice pour augmenter les rendements en oxygène.

Un kilogramme de peroxyde de manganèse du commerce fournit par la chaleur rouge 60 à 65 litres de gaz, selon sa en peroxyde réel. Le peroxyde pur doit et peut en donner 85 l

La présence de l'acide sulfurique concentré facilite la décom de l'oxyde noir et permet de l'opérer dans un ballon en verre au bain de sable avec précaution; la quantité d'oxygène fournie même poids d'oxyde est aussi plus grande que tout à l'heure; égale à la moitié de l'oxygène total de l'oxyde. En effet, on

entre l'oxygène, une combinaison d'acide sulfurique avec un oxyde de manganèse contenant moitié moins d'oxygène que la substance primitive (sulfate de manganèse) :

$$[S\,O^3\,H^2\,O + Mn\,O^2 = S\,O^3\,Mn\,O + O + H^2\,O].$$
$$S\,O^3\,H\,O + Mn\,O^2 = S\,O^3\,Mn\,O + O + H\,O.$$

L'expérience se fait dans l'appareil représenté par la figure 198.

Fig. 198. — Appareil pour la préparation de l'oxygène avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

A, ballon à réaction contenant le peroxyde et l'acide sulfurique, muni d'un tube de sûreté. — B, flacon de Woolf pour laver le gaz. — C, éprouvette pour recueillir le gaz.

Il convient d'employer le peroxyde en poudre fine et d'ajouter, en remuant bien, assez d'acide sulfurique pour former une bouillie épaisse et homogène; si une partie de la poudre restait sèche et adhérente aux parois du ballon, il pourrait y avoir surchauffe et rupture du verre.

Le chlorate de potasse fournit l'oxygène le plus pur, et cela avec une grande facilité; aussi s'en sert-on presque exclusivement dans les laboratoires pour remplir les gazomètres de provision, si utiles dans une foule d'expériences.

Ce produit artificiel et commercial, chauffé au-dessus de son point de fusion (400°), se décompose en oxygène et en un sel très-voisin par ses propriétés du sel marin, le chlorure de potassium.

On obtient, quand l'expérience est complète, 39 parties en poids d'oxygène pour 100 de chlorate. Pour atteindre cette limite de rendement, il est nécessaire d'élever la température finale jusqu'au ramollissement du verre. La décomposition s'opère en deux temps. Au commencement, elle débute dès que le chlorate est fondu; la liqueur bouillonne et fait effervescence, plus ou moins vivement, suivant que

Les procédés de préparation de l'oxygène les plus usités et l commodes dans les laboratoires sont fondés sur l'emploi de composés oxygénés, naturels ou artificiels, décomposables par la seule ou par la chaleur aidée du concours d'autres substances. plus particulièrement usage du bioxyde de manganèse ou py minerai assez abondant, ou d'un sel préparé artificiellement, le de potasse.

Le peroxyde de manganèse, réduit en poudre et chauffé fo vers 500°, perd le tiers de son oxygène et se change en oxyd indécomposable par la chaleur :

$$[3\,Mn\,O^2 = Mn^3\,O^4 + O^2].$$
$$3\,Mn\,O^2 = Mn^3\,O^4 + O^2.$$

A cause de la température élevée nécessaire pour provoque composition, l'expérience se fait dans une cornue réfractaire dans laquelle l'oxyde noir; placée dans un réverbère.

Fig. 197.— Appareil pour la préparation de l'oxygène par le bioxyde de manganèse.

On adapte au cornue un tube gement, qu'il est munir d'un tube contenant du n afin d'éviter les tions. Le gaz est sur la cuve à eau cuve à mercure (fi

Comme le peroxyde naturel contient des calcaires se décomp acide carbonique et en chaux, il convient de laver l'oxygène avec une lessive de potasse, pour enlever le gaz acide carboniq tout abondant dans les premières portions.

On a proposé de chauffer au rouge un mélange de peroxyd silice pour augmenter les rendements en oxygène.

Un kilogramme de peroxyde de manganèse du commerce fournit par la chaleur rouge 60 à 65 litres de gaz, selon sa en peroxyde réel. Le peroxyde pur doit et peut en donner 85 l

La présence de l'acide sulfurique concentré facilite la décom de l'oxyde noir et permet de l'opérer dans un ballon en verre au bain de sable avec précaution; la quantité d'oxygène fournie même poids d'oxyde est aussi plus grande que tout à l'heure; égale à la moitié de l'oxygène total de l'oxyde. En effet, on

de l'oxygène, une combinaison d'acide sulfurique avec un oxyde de manganèse contenant moitié moins d'oxygène que la substance primitive (sulfate de manganèse) :

$$[S\,O^3\,H^2\,O + Mn\,O^2 = S\,O^3\,Mn\,O + O + H^2\,O].$$
$$S\,O^3\,H\,O + Mn\,O^2 = S\,O^3\,Mn\,O + O + H\,O.$$

L'expérience se fait dans l'appareil représenté par la figure 198.

Fig. 198. — Appareil pour la préparation de l'oxygène avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

A, ballon à réaction contenant le peroxyde et l'acide sulfurique, muni d'un tube de sûreté. — B, flacon de Woolf pour laver le gaz. — C, éprouvette pour recueillir le gaz.

Il convient d'employer le peroxyde en poudre fine et d'ajouter, en remuant bien, assez d'acide sulfurique pour former une bouillie épaisse et homogène; si une partie de la poudre restait sèche et adhérente aux parois du ballon, il pourrait y avoir surchauffe et rupture du verre.

Le chlorate de potasse fournit l'oxygène le plus pur, et cela avec une grande facilité; aussi s'en sert-on presque exclusivement dans les laboratoires pour remplir les gazomètres de provision, si utiles dans une foule d'expériences.

Ce produit artificiel et commercial, chauffé au-dessus de son point de fusion (400°), se décompose en oxygène et en un sel très-voisin par ses propriétés du sel marin, le chlorure de potassium.

On obtient, quand l'expérience est complète, 39 parties en poids d'oxygène pour 100 de chlorate. Pour atteindre cette limite de rendement, il est nécessaire d'élever la température finale jusqu'au ramollissement du verre. La décomposition s'opère en deux temps. Au commencement, elle débute dès que le chlorate est fondu; la liqueur bouillonne et fait effervescence, plus ou moins vivement, suivant que

Les procédés de préparation de l'oxygène les plus usités et ommodes dans les laboratoires sont fondés sur l'emploi de omposés oxygénés, naturels ou artificiels, décomposables par la eule ou par la chaleur aidée du concours d'autres substances. lus particulièrement usage du bioxyde de manganèse ou py ninerai assez abondant, ou d'un sel préparé artificiellement, le le potasse.

Le peroxyde de manganèse, réduit en poudre et chauffé fo ers 500°, perd le tiers de son oxygène et se change en oxyd ndécomposable par la chaleur :

$$[3\,Mn\,O^2 = Mn^3\,O^4 + O^2].$$
$$3\,Mn\,O^2 = Mn^3\,O^4 + O^2.$$

A cause de la température élevée nécessaire pour provoque composition, l'expérience se fait dans une cornue réfractaire dans laquelle l'oxyde noir; placée dans un réverbère.

Fig. 197.— Appareil pour la préparation de l'oxygène par le bioxyde de manganèse.

On adapte au cornue un tube gement, qu'il est munir d'un tube contenant du n afin d'éviter les tions. Le gaz est sur la cuve à eau cuve à mercure (fi

Comme le peroxyde naturel contient des calcaires se décomp cide carbonique et en chaux, il convient de laver l'oxygène vec une lessive de potasse, pour enlever le gaz acide carboniq out abondant dans les premières portions.

On a proposé de chauffer au rouge un mélange de peroxyd ilice pour augmenter les rendements en oxygène.

Un kilogramme de peroxyde de manganèse du commerce ournit par la chaleur rouge 60 à 65 litres de gaz, selon sa n peroxyde réel. Le peroxyde pur doit et peut en donner 85 l

La présence de l'acide sulfurique concentré facilite la décom le l'oxyde noir et permet de l'opérer dans un ballon en verre u bain de sable avec précaution; la quantité d'oxygène fournie même poids d'oxyde est aussi plus grande que tout à l'heure; gale à la moitié de l'oxygène total de l'oxyde. En effet, on

l'oxygène, une combinaison d'acide sulfurique avec un oxyde de nèse contenant moitié moins d'oxygène que la substance primitive le de manganèse) :

$$[S\,O^3\,H^2\,O + Mn\,O^2 = S\,O^3\,Mn\,O + O + H^2\,O].$$
$$S\,O^3\,H\,O + Mn\,O^2 = S\,O^3\,Mn\,O + O + H\,O.$$

xpérience se fait dans l'appareil représenté par la figure 198.

Fig. 198. — Appareil pour la préparation de l'oxygène avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

m'à réaction contenant le peroxyde et l'acide sulfurique, muni d'un tube de sûreté. — B, flacon de Woolf pour laver le gaz. — C, éprouvette pour recueillir le gaz.

convient d'employer le peroxyde en poudre fine et d'ajouter, en uant bien, assez d'acide sulfurique pour former une bouillie épaisse omogène; si une partie de la poudre restait sèche et adhérente aux is du ballon, il pourrait y avoir surchauffe et rupture du verre.

e chlorate de potasse fournit l'oxygène le plus pur, et cela avec une de facilité; aussi s'en sert-on presque exclusivement dans les labora- es pour remplir les gazomètres de provision, si utiles dans une foule périences.

e produit artificiel et commercial, chauffé au-dessus de son point de on (400°), se décompose en oxygène et en un sel très-voisin par ses priétés du sel marin, le chlorure de potassium.

n obtient, quand l'expérience est complète, 39 parties en poids ygène pour 100 de chlorate. Pour atteindre cette limite de rende- nt, il est nécessaire d'élever la température finale jusqu'au ramol- ement du verre. La décomposition s'opère en deux temps. Au com- nncement, elle débute dès que le chlorate est fondu; la liqueur illonne et fait effervescence, plus ou moins vivement, suivant que

Les procédés de préparation de l'oxygène les plus usités et les p commodes dans les laboratoires sont fondés sur l'emploi de certa composés oxygénés, naturels ou artificiels, décomposables par la cha seule ou par la chaleur aidée du concours d'autres substances. On f plus particulièrement usage du bioxyde de manganèse ou pyrolu minerai assez abondant, ou d'un sel préparé artificiellement, le chlor de potasse.

Le peroxyde de manganèse, réduit en poudre et chauffé fortem vers 500°, perd le tiers de son oxygène et se change en oxyde rou indécomposable par la chaleur :

$$[3\,Mn\,O^2 = Mn^3\,O^4 + O^2].$$
$$3\,Mn\,O^2 = Mn^3\,O^4 + O^2.$$

A cause de la température élevée nécessaire pour provoquer la d composition, l'expérience se fait dans une cornue réfractaire en gr dans laquelle on m l'oxyde noir; elle e placée dans un four réverbère.

Fig. 197.— Appareil pour la préparation de l'oxygène par le bioxyde de manganèse.

On adapte au col de cornue un tube de dégagement, qu'il est bon d munir d'un tube de sûret contenant du mercure afin d'éviter les absorp tions. Le gaz est recueill sur la cuve à eau ou sur l cuve à mercure (fig. 197)

Comme le peroxyde naturel contient des calcaires se décomposant e acide carbonique et en chaux, il convient de laver l'oxygène obten avec une lessive de potasse, pour enlever le gaz acide carbonique, surtout abondant dans les premières portions.

On a proposé de chauffer au rouge un mélange de peroxyde et d silice pour augmenter les rendements en oxygène.

Un kilogramme de peroxyde de manganèse du commerce (impur fournit par la chaleur rouge 60 à 65 litres de gaz, selon sa richess en peroxyde réel. Le peroxyde pur doit et peut en donner 85 litres.

La présence de l'acide sulfurique concentré facilite la décompositio de l'oxyde noir et permet de l'opérer dans un ballon en verre chauff au bain de sable avec précaution; la quantité d'oxygène fournie par u même poids d'oxyde est aussi plus grande que tout à l'heure; elle e égale à la moitié de l'oxygène total de l'oxyde. En effet, on obtien

tre l'oxygène, une combinaison d'acide sulfurique avec un oxyde de manganèse contenant moitié moins d'oxygène que la substance primitive (sulfate de manganèse) :

$$[SO^3H^2O + MnO^2 = SO^3MnO + O + H^2O].$$
$$SO^3HO + MnO^2 = SO^3MnO + O + HO.$$

L'expérience se fait dans l'appareil représenté par la figure 198.

Fig. 198. — Appareil pour la préparation de l'oxygène avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

A, ballon à réaction contenant le peroxyde et l'acide sulfurique, muni d'un tube de sûreté. — B, flacon de Woolf pour laver le gaz. — C, éprouvette pour recueillir le gaz.

Il convient d'employer le peroxyde en poudre fine et d'ajouter, en remuant bien, assez d'acide sulfurique pour former une bouillie épaisse et homogène; si une partie de la poudre restait sèche et adhérente aux parois du ballon, il pourrait y avoir surchauffe et rupture du verre.

Le chlorate de potasse fournit l'oxygène le plus pur, et cela avec une grande facilité; aussi s'en sert-on presque exclusivement dans les laboratoires pour remplir les gazomètres de provision, si utiles dans une foule d'expériences.

Ce produit artificiel et commercial, chauffé au-dessus de son point de fusion (400°), se décompose en oxygène et en un sel très-voisin par ses propriétés du sel marin, le chlorure de potassium.

On obtient, quand l'expérience est complète, 39 parties en poids d'oxygène pour 100 de chlorate. Pour atteindre cette limite de rendement, il est nécessaire d'élever la température finale jusqu'au ramollissement du verre. La décomposition s'opère en deux temps. Au commencement, elle débute dès que le chlorate est fondu; la liqueur bouillonne et fait effervescence, plus ou moins vivement, suivant que

tre l'oxygène, une combinaison d'acide sulfurique avec un oxyde de manganèse contenant moitié moins d'oxygène que la substance primitive (sulfate de manganèse) :

$$[S\,O^3\,H^2\,O + Mn\,O^2 = S\,O^3\,Mn\,O + O + H^2\,O].$$
$$S\,O^3\,H\,O + Mn\,O^2 = S\,O^3\,Mn\,O + O + H\,O.$$

L'expérience se fait dans l'appareil représenté par la figure 198.

Fig. 198. — Appareil pour la préparation de l'oxygène avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

A, ballon à réaction contenant le peroxyde et l'acide sulfurique, muni d'un tube de sûreté. — B, flacon de Woolf pour laver le gaz. — C, éprouvette pour recueillir le gaz.

Il convient d'employer le peroxyde en poudre fine et d'ajouter, en remuant bien, assez d'acide sulfurique pour former une bouillie épaisse et homogène; si une partie de la poudre restait sèche et adhérente aux parois du ballon, il pourrait y avoir surchauffe et rupture du verre.

Le chlorate de potasse fournit l'oxygène le plus pur, et cela avec une grande facilité; aussi s'en sert-on presque exclusivement dans les laboratoires pour remplir les gazomètres de provision, si utiles dans une foule d'expériences.

Ce produit artificiel et commercial, chauffé au-dessus de son point de fusion (400°), se décompose en oxygène et en un sel très-voisin par ses propriétés du sel marin, le chlorure de potassium.

On obtient, quand l'expérience est complète, 39 parties en poids d'oxygène pour 100 de chlorate. Pour atteindre cette limite de rendement, il est nécessaire d'élever la température finale jusqu'au ramollissement du verre. La décomposition s'opère en deux temps. Au commencement, elle débute dès que le chlorate est fondu; la liqueur bouillonne et fait effervescence, *plus ou* moins vivement, suivant que

l'on chauffe plus ou moins énergiquement. Peu à peu la masse s'épai[illegible] et finit par perdre sa fluidité, en devenant pâteuse ; à ce moment le [illegible]gagement d'oxygène cesse à peu près complètement, bien que l'on [illegible] isolé que le tiers du gaz disponible ; mais il reprend, si l'on élève [illegible]vantage la température, vers le point de ramollissement du verre [illegible] continue jusqu'à épuisement. Ce phénomène est dû à la formation [illegible] composé spécial, d'un terme de passage, connu sous le nom de perc[illegible]rate de potasse.

Les équations suivantes représentent la décomposition totale [illegible] décomposition partielle :

$$[ClO^6K = ClK + O^6],$$
$$ClO^6KO = ClK + O^6.$$

$$[2(ClO^6K) = ClK + 2(ClO^4K) + O],$$
$$2ClO^6KO = ClK + 2ClO^7KO + O^2,$$
Perchlorate.

ou encore

$$[2(ClO^6K) = ClK + ClO^4K + O^2].$$
$$2ClO^6KO = ClK + ClO^7KO + O^4.$$

L'expérience se fait dans une petite cornue en verre peu fus[illegible] [illegible] extérieurement, de 100 centimètres cubes de c[illegible]

Fig. 199. — Appareil pour la préparation de l'oxygène par le chlorate de potasse.

cité et munie d'un tube de dégagement, dans laquelle on introduit [illegible] trentaine de grammes de chlorate. On peut alors suivre toutes [illegible] phases du phénomène, en chauffant avec un fourneau à charbon, [illegible] lampe à alcool à double courant de Berzélius ou avec un bec Bu[illegible] assez fort (fig. 199).

Il faut avoir soin de retirer le tube abducteur de la cuve à eau avant laisser refroidir la cornue, pour éviter l'absorption.

Dans ces conditions, l'obtention de grandes quantités d'oxygène est une opération longue et pénible.

La décomposition sèche du chlorate de potasse est singulièrement facilitée et accélérée par son mélange avec certains corps, tels que le bioxyde de manganèse ou l'oxyde de cuivre, l'oxyde rouge de manganèse, le bioxyde de plomb, le platine divisé, qui, n'éprouvant eux-mêmes aucune altération, semblent agir seulement par leur présence. Elle s'opère alors à une température inférieure au point de fusion du chlorate et se complète en quelques minutes, sans présenter les deux phases successives dont nous parlions tout à l'heure.

Dans ces conditions l'action est souvent violente ; la masse peut devenir subitement incandescente et le dégagement d'oxygène peut être si tumultueux, que les vases seraient brisés avec explosion si les tubes abducteurs n'étaient pas assez larges.

On obvie à ces inconvénients et on modère le phénomène en ajoutant au mélange de chlorate et de peroxyde de manganèse une certaine portion de sable ou de tout autre corps inerte. Le mélange le plus ordinairement employé se compose de 1 partie de chlorate de potasse et 1/2 à 1 partie d'oxyde noir de manganèse.

On se sert aussi avec avantage d'un mélange de parties égales de chlorate et d'oxyde rouge de manganèse (oxyde noir calciné). Ce dernier offre l'avantage de ne pas fournir d'acide carbonique et de permettre, avec les proportions ci-dessus indiquées, une plus facile régularisation du dégagement.

En petit l'expérience a lieu dans une cornue en verre ; plus en grand on fera usage de cornues en grès ou en fer, telles que les bouteilles servant au transport du mercure, munies d'un tube abducteur vissé à fer.

Dans tous les cas on doit donner issue au gaz aussi largement que possible et parer au danger d'une obstruction des tubes, si la matière pâteuse et boursouflée venait à s'y figer. De nombreux et graves accidents prouvent la nécessité de semblables précautions.

L'appareil imaginé par M. Salleron remplit bien ces conditions et l'usage continu et heureux que j'en fais depuis longtemps me permet de le recommander en toute sécurité. Il se compose d'une cornue en fonte B à panse large et peu élevée, formée de deux pièces séparées. La pièce inférieure ou cuvette reçoit le mélange de chlorate et d'oxyde de manganèse (1 partie de chlorate, 1 partie d'oxyde rouge calciné).

La pièce supérieure ou chapiteau porte un large tube horizontal en fonte et s'ajuste à la cuvette par l'intermédiaire d'un lut en plâtre. Si par

accident les tubes de dégagement venaient à s'obstruer ou à devenir insuffisants pour la masse de gaz fournie dans un temps très-court, le lut au plâtre, qui offre peu de résistance, serait brisé et le chapiteau serait soulevé sans explosion.

Dans l'appareil ci-joint (fig. 200) l'oxygène se lave dans de l'eau alca-

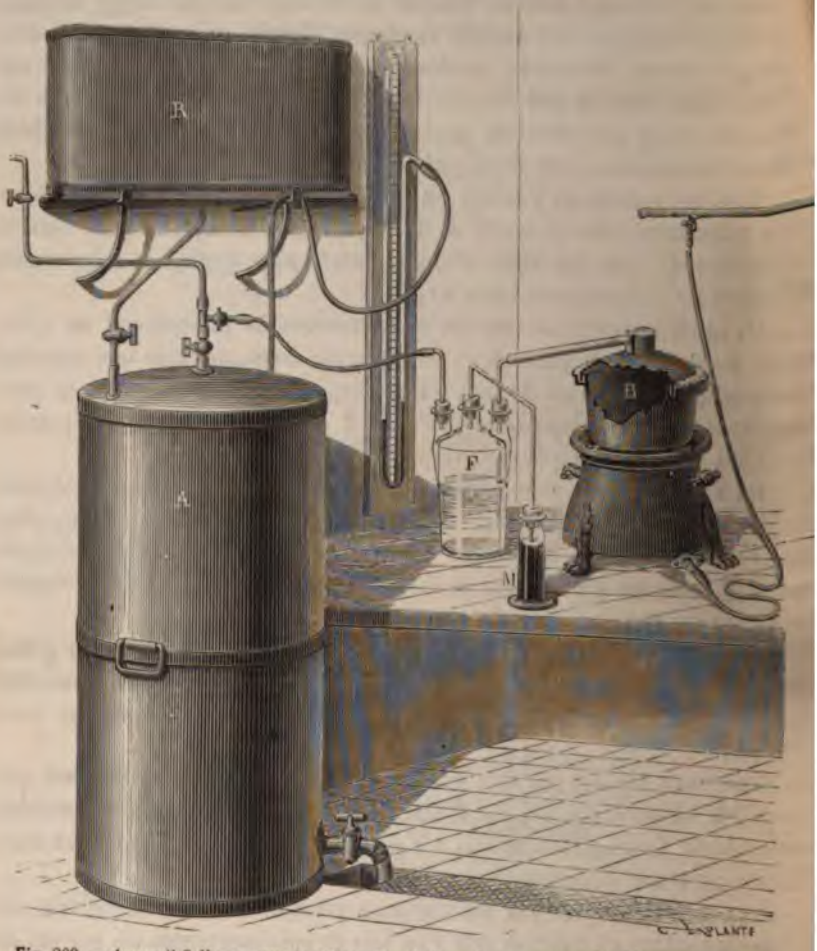



Fig. 200. — Appareil Salleron pour la préparation de l'oxygène au moyen du chlorate de potasse et du bioxyde de manganèse.

line, dans un flacon à trois tubulures F. L'une des tubulures communique avec la cornue B, la seconde tubulure conduit le gaz dans le réservoir ou gazomètre A, enfin la troisième sert à fixer un gros tube courbé à angle droit et plongeant dans le mercure du vase ouvert M, pour fournir une issue lorsqu'on ferme le robinet du gazomètre.

Avec cet appareil, on remplit en moins d'une demi-heure un réservoir de 400 litres de capacité.

MM. Deville et Debray, dans leur travail sur le platine, ont étudié et rendu industriel un procédé de préparation de l'oxygène fondé sur la décomposition au rouge des vapeurs d'acide sulfurique monohydraté :

$$[SO^3H^2O = SO^2 + O + H^2O].$$
$$SO^3HO = SO^2 + O + HO.$$

Dans une cornue en grès de 1 litre de capacité environ (fig. 201), rem-

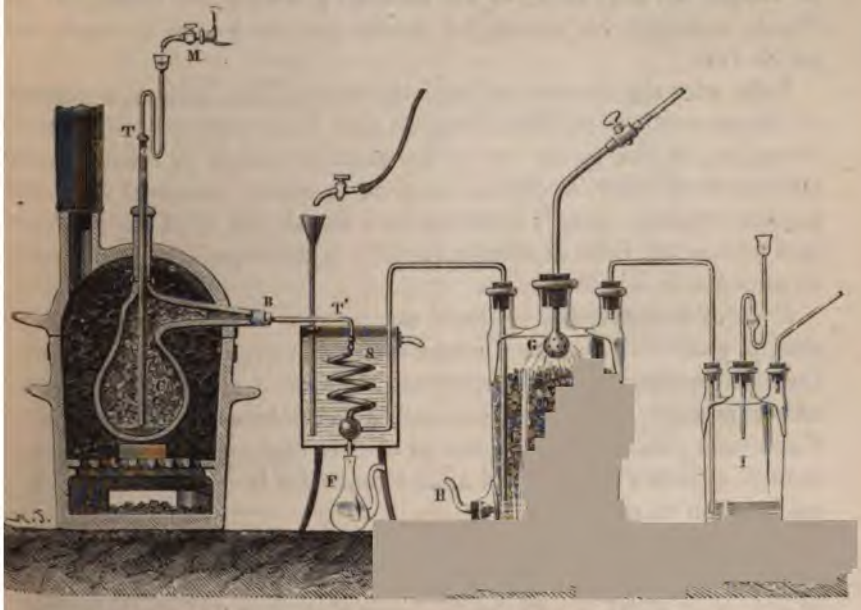



Fig. 201. — Appareil de MM. Deville et Debray pour la préparation de l'oxygène par la décomposition de l'acide sulfurique.

plie de lames minces de platine roulées, et chauffée au rouge au moyen d'un fourneau à reverbère, on fait arriver jusqu'au fond, par un tube de platine T, un mince filet d'acide sulfurique débité par un flacon à écoulement constant. Le col de la cornue est fermé par un bouchon en charbon de cornue B, portant un tube de platine T' auquel fait suite un serpentin en plomb S refroidi, qui condense l'eau et l'acide sulfurique non décomposé. L'oxygène et l'acide sulfureux traversent un flacon à trois tubulures, de 15 litres de capacité, rempli de gros fragments de ponce sur lesquels coule constamment une pluie d'eau froide. L'excès d'eau s'échappe par le tube H. L'oxygène se rend dans un second flacon laveur I contenant de la soude, qui absorbe les dernières traces d'acide sulfu-

**ıés oxygénés binaires, peut servir de mesure de l'affinité ou de la ɔe qu'ont les éléments à s'unir avec l'oxygène :**

TABLEAU DES CHALEURS DE FORMATION DES COMPOSÉS BINAIRES OXYGÉNÉS.

(Les éléments sont pris dans leur état normal à la température ordinaire.)

| | | |
|---|---|---|
| **Eau** | $(H^2 . O)\,g.$ | + 58200 |
| | $(H^2 . O)\,l.$ | + 69000 |
| | $(H^2 . O)\,s.$ | + 70400 |
| **Acide sulfureux** | $(S . O^2)\,g.$ | + 71070 |
| — **sulfurique anhydre** | $(SO^2 . O)\,l.$ | + 32160 |
| | $(S . O^3)\,s.$ | + 103230 |
| — **sélénieux** | $(Se . O^2)\,s.$ | + 57710 |
| — **sélénique dissous** | $(Se . O^3 . Aq)\,d.$ | + 77240 |
| — **tellureux dissous** | $(Te . O^2 . Aq)\,d.$ | + 81190 |
| — **tellurique dissous** | $(Te . O^3 . Aq)\,d.$ | + 107040 |
| **Protoxyde d'azote** | $(Az^2 . O)\,g.$ | — 18316 |
| **Bioxyde d'azote** | $(Az . O)\,g.$ | — 43400 |
| — **d'azote** | $(Az^2 . O^2)\,g.$ | — 86800 |
| **Acide azoteux** | $(Az^2 . O^3)\,g.$ | — 66000 |
| — **hypoazotique** | $(Az^2 . O^4)\,g.$ | — 49260 |
| — **azotique anhydre** | $(Az^2 . O^5)\,g.$ | — 45200 |
| — **phosphorique anhydre** | $(Ph^2\ O^5\ s.$ | + 363800 |
| — **arsénieux anhydre** | $(As^2 . O^3)\,s.$ | + 154590 |
| — **arsénique anhydre** | $(As^2 . O^5)\,s.$ | + 219400 |
| **Oxyde de carbone** | $(C . O)\,g.$ Amorphe. | + 28800 |
| **Oxyde de carbone** | $(C . O)\,g.$ Diamant. | + 25800 |
| **Acide carbonique** | $(CO . O)\,g.$ | + 66810 |
| | $(C . O^2)\,g.$ | + 96960 |
| **Acide borique anhydre** | $(Bo^2 . O^3)$ Amorphe. | + 317210 |
| — **hypochloreux** | $(Cl^2 . O)\,g.$ | — 18040 |
| — **iodique anhydre** | $(I^2 . O^5)\,s.$ | + 44960 |
| **Potasse hydratée** | $(K^2 . O . H^2O)$ | + 139600 |
| — **hydratée en solution** | $(K^2 . O . Aq)\,d.$ | + 208600 |
| **Soude hydratée** | $(Na^2 . O . H^2O)$ | + 135600 |
| — **hydratée en solution** | $(Na^2 . O . Aq)\,d.$ | + 224200 |
| **Lithine en solution** | $(Li^2 . O . Aq)\,d.$ | + 166600 |
| **Magnésie hydratée** | $(Mg . O . H^2O)\,s.$ | + 149000 |
| **Alumine hydratée** | $(Al^2 . O^3 . 3\,H^2O)$ | + 388800 |
| **Protoxyde de manganèse hydraté** | $(Mn . O . H^2O)$ | + 94800 |
| **Bioxyde de manganèse hydraté** | $(Mn . O^2 . Aq)$ | + 116200 |
| **Protoxyde de fer hydraté** | $(Fe . O . H^2O)$ | + 68200 |
| **Sesquioxyde de fer hydraté** | $(Fe^2 . O^3 . 3\,H^2O)$ | + 191200 |
| **Protoxyde de nickel hydraté** | $(Ni . O . H^2O)$ | + 60800 |
| **Sesquioxyde de nickel hydraté** | $(Ni^2 . O^3 . 3\,H^2O)$ | + 120400 |
| **Oxyde de cobalt hydraté** | $(Co . O . H^2O)$ | + 63400 |
| **Sesquioxyde de cobalt hydraté** | $(Co^2 . O^3 . 3\,H^2O)$ | + 149200 |
| **Oxyde d'or hydraté** | $(Au^2 . O^3 . Aq)$ | — 13200 |
| **Oxyde de zinc anhydre** | $(Zn . O)$ | + 85400 |
| — **hydraté** | $(Zn . O . H^2O)$ | + 82600 |
| **Oxyde de cadmium hydraté** | $(Cd . O . H^2O)$ | + 65600 |
| **Protoxyde de plomb anhydre** | $(Pb . O)$ | + 50200 |
| — **de thallium anhydre** | $(Tl^2 . O)$ | + 42200 |
| — **de thallium hydraté** | $(Tl^2 . O . H^2O)$ | + 45400 |

| | | |
|---|---|---|
| Protoxyde de thallium dissous . . . | $(Tl^2 . \theta . Aq)$ *d.* | + 39200 |
| Sousoxyde de cuivre anhydre . . . | $(Cu^2 . \theta)$ | + 40800 |
| Protoxyde de cuivre anhydre. . . . | $(Cu . \theta)$ | + 37200 |
| Sousoxyde de mercure . . . . . | $(Hg^2 . \theta)$ | + 42200 |
| Protoxyde de mercure. . . . . | $(Hg . \theta)$ | + 30600 |
| Oxyde d'argent. . . . . | $(Ag^2 . \theta)$ | + 6000 |
| Protoxyde de platine . . . . . | $(Pt . \theta)$ | + 15000 |
| — de palladium hydraté . . | $(Pd . \theta . H^2\theta)$ | + 22600 |
| Bioxyde de palladium hydraté . . . | $(Pd . \theta^2 . Aq)$ | + 30400 |
| Chaux anhydre . . . . . | $(Ca . \theta)$ | + 131400 |
| — hydratée . . . . . | $(Ca . \theta . H^2\theta)$ | + 146400 |
| — hydratée dissoute. . . . . | $(Ca\ \theta . Aq)$ *d.* | + 149500 |
| Strontiane anhydre. . . . . | $(Sr . \theta)$ | + 131000 |
| — hydratée. . . . . | $(Sr . \theta . H^2\theta)$ | + 148200 |
| — hydratée dissoute. . . . | $(Sr . \theta . Aq)$ *d.* | + 157800 |
| Baryte anhydre . . . . . | $(Ba . \theta)$ | ? |
| Bioxyde de baryum. . . . . | $(Ba\theta . \theta)$ | + 12100 |
| Protoxyde d'étain anhydre. . . . . | $(Sn . \theta)$ | + 70200 |
| Bioxyde d'étain anhydre. . . . . | $(Sn . \theta^2)$ | + 141200 |

*Poids atomique. Équivalent.* — Si l'on donne à l'eau la formule en équivalents HO en prenant $H = 1$ ou en atomes $H^2\theta$ en prenant $H = 0,5$, l'équivalent et le poids atomique de l'oxygène se confondent.

Dans le système adopté généralement aujourd'hui, le poids atomique de l'hydrogène est $H = 1$ et la formule de l'eau s'écrit sous la forme $H^2\theta$; dans ce cas, $\theta = 16 = 2 \times 8$ ou deux fois l'équivalent. La valeur numérique de O ou de $\theta$ dépend, comme on le voit, uniquement de la composition quantitative de l'eau, et se trouve établie par la détermination de cette composition. Nous renvoyons à l'article *Eau* pour les détails de cette analyse.

Berzélius avait adopté comme base de son système de poids atomiques $O = 100$. Dans ce cas, c'est l'équivalent et le poids atomique de l'hydrogène qu'on détermine en analysant l'eau.

*Usages et rôle de l'oxygène.* — L'oxygène est l'agent actif des combustions. Il intervient donc comme acteur principal dans la production artificielle, et à tous les degrés d'intensité, de la chaleur et de la lumière par voie chimique.

Les phénomènes respiratoires sont de véritables combustions, provoquées par l'oxygène absorbé par les poumons.

L'oxygène libre est utilisé dans la production d'une foule de composés oxygénés, tels que les acides sulfureux, sulfurique, phosphorique, carbonique, arsénieux, etc., et des oxydes métalliques, ainsi que d'un grand nombre de produits organiques, l'acide acétique, etc.

*Analyse et dosage.* — On reconnaît l'oxygène libre et gazeux par la diminution de volume qu'éprouve un gaz qui en renferme, sous l'influence d'une foule de réactifs absorbants, susceptibles de se combiner à froid ou à chaud avec ce corps. Ainsi, les solutions de sulfures alcalins, la tournure de cuivre humectée d'ammoniaque, le phosphore humide à

ou le phosphore chauffé, une solution alcaline de pyrogallate de e, une solution d'hydrosulfite de soude, enlèvent plus ou moins ement l'oxygène.

réactifs absorbants que l'on emploie le plus souvent pour les do- sont le pyrogallate alcalin de potasse, l'hydrosulfite de soude et le phore à froid. Lorsqu'on fait intervenir les réactifs alcalins, il faut ord éliminer par la potasse et l'eau tous les gaz absorbables par derniers liquides, tels que l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, ide chlorhydrique, etc.; alors seulement on agitera le gaz restant, suré dans un tube gradué, avec la solution oxydable. La diminution volume révèlera la dose d'oxygène contenue dans le gaz.

Lorsqu'il s'agit uniquement de constater la présence de l'oxygène, se sert de bioxyde d'azote, dont on fait passer quelques bulles dans gaz à essayer; la présence de l'oxygène se révèle par la formation vapeurs rutilantes, qui deviennent visibles sous une épaisseur suffi- te. Une dissolution de carmin d'indigo, décolorée par l'addition d'hy- sulfite de soude non employé en excès, est très-sensible à la moindre ce d'oxygène, qui lui communique une teinte bleue.

Il y a quelquefois intérêt à doser l'oxygène dissous dans l'eau. Cette sure peut s'effectuer par plusieurs procédés.

1° On élimine par ébullition dans le vide les gaz dissous. Ceux-ci nt recueillis dans une éprouvette et le gaz est soumis à l'analyse.

Lorsqu'on dispose d'une pompe pneumatique à mercure de Geissler u de Sprengel, rien n'est plus facile que d'exécuter cette opération. Un llon de 250 à 300 centimètres cubes de capacité, muni d'un col de 0 à 60 centimètres de longueur, est mis en communication avec la ompe. On commence par faire un vide aussi parfait que possible, puis n laisse pénétrer dans le ballon, au moyen d'une tubulure latérale unie d'un robinet, un volume mesuré du liquide, 50 à 100 centimètres ubes. On chauffe le ballon au bain-marie à 40° environ; le liquide ntre en ébullition; au moyen de quelques coups de pompe on enlève out le gaz dissous, qui est refoulé dans une éprouvette (fig. 202).

A défaut de pompe à mercure, on introduit l'eau dans un ballon B de à 2 litres qu'elle doit remplir complètement. Le ballon est muni d'un ube de dégagement T également plein de la même eau et débouchant ur une cuve à mercure. On porte le liquide à l'ébullition et l'on re- ueille dans une éprouvette E les gaz qui s'échappent, en maintenant l'ébullition assez longtemps pour en expulser la totalité (fig. 203).

Les procédés suivants permettent de doser directement l'oxygène dis- sous, sans l'extraire préalablement à l'état de gaz :

1° *Procédé de MM. Schützenberger et Gérardin.* — Il s'applique à des dosages approximatifs et peut se faire rapidement sur place, à la

campagne et en plein air, avec quelques réactifs peu encor

On prépare de l'hydrosulfite de soude en agitant pendant c minutes de la poudre de zinc avec une solution étendue de bis

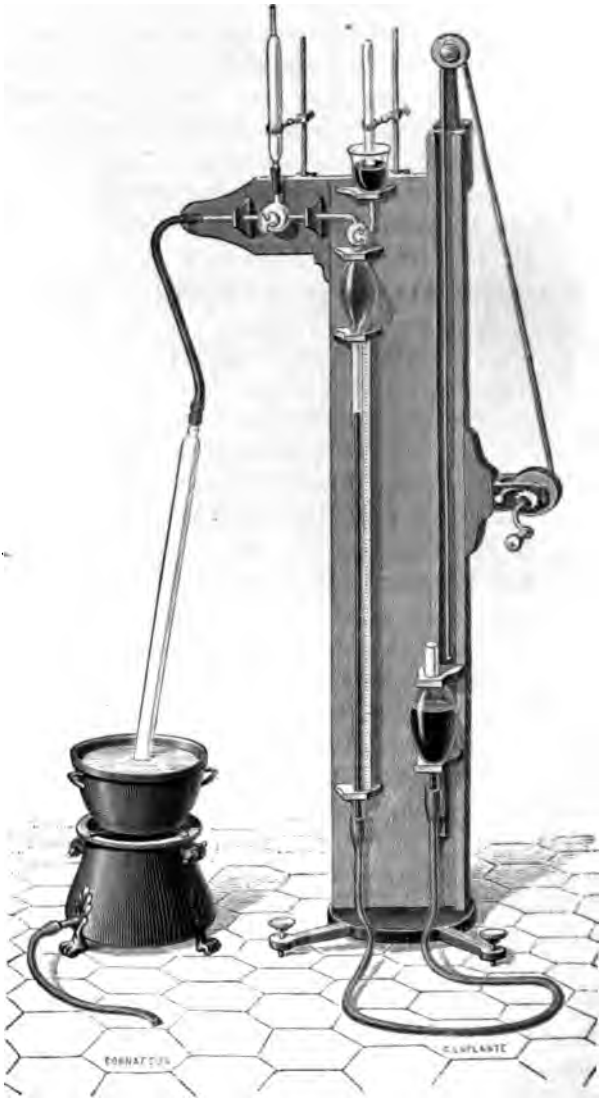


Fig. 202. — Appareil pour extraire les gaz dissous dans un liquide.

soude, contenue dans un flacon qu'elle remplit presque entière emploie à cet effet 50 grammes environ de bisulfite du commerc

Baumé, 4 à 5 grammes de poudre de zinc et 200 grammes d'eau. quide est filtré et versé dans un flacon que l'on maintient fermé. cette forme, il se conserve assez bien pour servir aux essais d'une

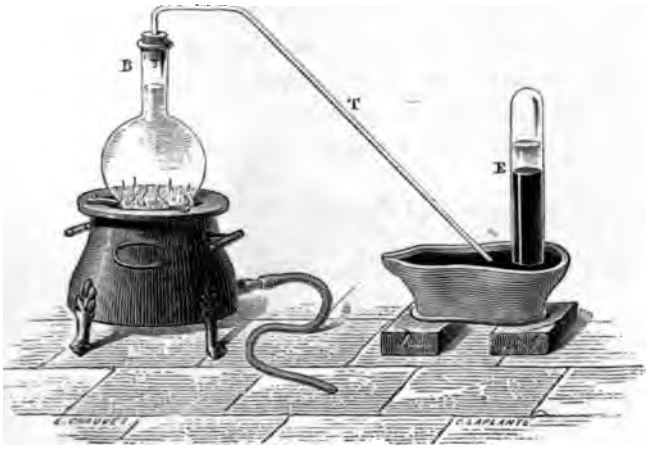



Fig. 203. — Appareil pour extraire les gaz dissous dans l'eau.

rnée. Lorsqu'on veut en faire usage, on l'étend assez pour que 1 litre au, agitée préalablement à l'air et teintée en bleu avec du carmin ndigo ou avec du bleu Coupier, se décolore après une addition de 25 5 centimètres cubes de réactif.

L'analyse n'exige qu'un vase de 1 litre 1/2, à large ouverture, un ateur permettant de mélanger les diverses couches du liquide sans p remuer la surface, une burette de Mohr munie d'un tube effilé à extrémité, fixé au caoutchouc porte-pince et pouvant être enfoncé mi-hauteur du liquide, enfin un flacon d'un peu plus de 2 litres de pacité portant un trait qui délimite 1 litre.

On introduit 1 litre de l'eau à essayer dans le bocal ; on teinte avec bleu Coupier ou avec du carmin d'indigo ; puis, la burette étant pleine hydrosulfite, et sa douille, amorcée préalablement, plongeant jusqu'à hauteur dans l'eau du bocal, on laisse couler lentement le réduc-r, en remuant avec l'agitateur de bas en haut et de haut en bas, s trop renouveler la surface : on s'arrête au moment où la décolo-ion a lieu, et on lit le volume employé.

Immédiatement après, on procède au titrage de l'hydrosulfite, exacte-nt dans les mêmes conditions, en employant 1 litre de la même èce d'eau que celle qui a servi à l'expérience, mais après l'avoir préa-lement agitée pendant quelques minutes avec de l'air dans le grand on, et avoir pris sa température. De la sorte, que l'eau initiale soit

au-dessus ou au-dessous du terme de saturation pour l'oxygène arrive toujours à cette limite. Il suffit de lire dans la table de solub pour la température de l'expérience, la quantité d'oxygène corre dant à l'unité de volume d'eau et à diviser par 5, puisque l'oxygè l'air est à 1/5 d'atmosphère. On a ainsi deux volumes d'hydrosu correspondant l'un à 1 litre d'eau saturée dont on connaît la t oxymétrique, l'autre à 1 litre d'eau soumise à l'essai. Une règle de simple donnera l'inconnue du problème.

Exemple. — 1 litre d'eau à essayer exige pour la décoloration 3 d'hydrosulfite.

1 litre de la même eau à 10°, agitée avec de l'air, exige 39$^{cc}$,6 drosulfite.

D'après la table (p. 396), le coefficient de solubilité de l'ox dans l'eau à 10° est égal à 0,03250. 1 litre d'eau saturée par agi avec de l'air renferme donc $\frac{0^{lit},0325}{5} = 6^{cc},5$ d'oxygène.

39$^{cc}$,6 hydrosulfite correspondent à 6$^{cc}$,5 oxygène.

1$^{cc}$ — — à $\frac{6^{cc},5}{39^{cc},6}$ —

33$^{cc}$,5 — — à $\frac{6^{cc},5 \times 33^{cc},5}{39^{cc},6} = 5^{cc},5$

2° *Procédé de MM. Schützenberger et Risler.* — Ce procédé, plus et plus délicat que le précédent, n'est applicable que dans un labora Il permet de doser l'oxygène sur un volume d'eau de 50 à 100 centin cubes, avec une approximation d'au moins 1/20 de centimètre L'expérience se fait à l'abri de l'air dans un vase rempli d'hydro

La figure 204 représente l'appareil dont on fait usage.

A et B sont deux ballons en verre épais contenant, l'un, A, du grenaillé, l'autre, B, de l'acide chlorhydrique étendu de son volume Les deux vases A et B sont reliés par le gros tube en caoutchouc C, ment serré contre les tubulures inférieures. D est un tube laveur; *e* petit tube à boule pour retenir les projections d'eau; F est une vette remplie de fragments de potasse caustique. Le vase B peu élevé ou abaissé. Dans le premier cas, le robinet du vase à zinc A ouvert, l'acide chlorhydrique se met en contact avec le zinc et l'h gène se dégage. Cette portion de l'appareil sert à la production mittente de l'hydrogène ; c'est une modification heureuse de l'ap à hydrogène décrit plus haut[2].

1. L'emploi de l'eau saturée d'oxygène par agitation à l'air a été indiqué par M. Ra fesseur de chimie appliquée à la faculté de Lyon ; il est plus commode que celui d'une ammoniacale de sulfate de cuivre que j'avais d'abord proposé avec M. Gérardin.

2. Cet appareil a été construit par M. Alverguiat.

reil servant au dosage se compose d'un flacon G à trois tubu-
nt l'une communique avec les vases producteurs d'hydrogène

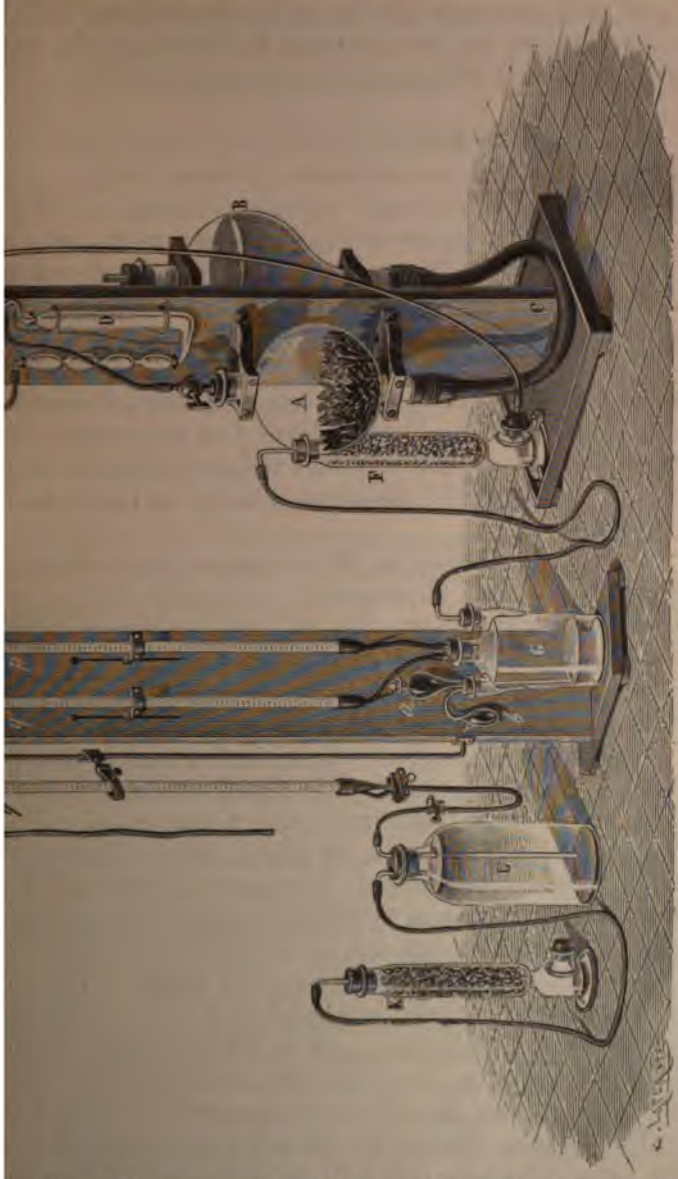


Fig. 204. — Appareil pour le dosage de l'oxygène dissous au moyen de liqueurs titrées.

en d'un tube en caoutchouc long et d'un tube à angle droit[1].

[1] tube à angle droit doit pénétrer jusqu'au fond du flacon, et non comme l'indique la
r suite d'une erreur.

La tubulure du milieu est fermée par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous portant à demeure deux tubes effilés par le bas, et que l'on peut mettre en communication par leur bout externe avec les caoutchoucs porte-pince des deux burettes de Mohr *p* et *q'* ; la troisième tubulure reçoit également un bouchon percé de deux trous dans lequel sont fixés :

1° Un entonnoir à robinet dont la douille s'enfonce jusqu'au fond du flacon et qui est fermé par un bouchon à l'émeri : celui-ci se prolonge sous forme de tige terminée par un renflement conique, rodé à l'émeri, qui vient fermer la partie étranglée de l'entonnoir ; une tubulure latérale soudée à la partie supérieure de l'entonnoir, et qui n'est pas représentée dans la figure, permet l'introduction du liquide sur lequel on opère ; il vaut encore mieux remplacer l'entonnoir à robinet par un simple tube à robinet en verre, dont la longue branche plonge dans le flacon comme le fait la douille de l'entonnoir et dont la courte branche aérienne sert à fixer, par l'intermédiaire d'un caoutchouc, l'extrémité inférieure d'une pipette jaugée de 50 à 100 centimètres cubes : de cette façon l'eau à titrer n'arrive nullement au contact de l'air et les résultats sont plus exacts ;

2° Un petit appareil laveur *b*, destiné à former fermeture hydraulique et par lequel s'échappe l'hydrogène.

Au même support se trouve fixée une troisième burette indépendante dont nous indiquerons l'usage plus loin.

Le réducteur servant de liqueur destinée au titrage est renfermé dans le flacon L et les burettes se remplissent par aspiration, en mettant leur caoutchouc porte-pince en communication avec le tube plongeur du flacon L. Le volume occupé par le liquide ainsi enlevé au flacon est remplacé par du gaz de l'éclairage, purgé d'oxygène par son passage à travers une colonne K remplie de ponce imbibée de pyrogallate de soude. La tubulure inférieure de l'éprouvette K communique avec un robinet à gaz. La solution se trouve ainsi préservée du contact de l'air et conserve son titre pendant très-longtemps ; elle est préparée, comme il a été dit précédemment, par l'action de la poudre de zinc sur une solution de bisulfite de soude ; seulement on a soin, en outre, d'agiter le liquide avec un lait de chaux, qui en précipite l'oxyde de zinc et le rend légèrement alcalin. Sous cette forme il est moins altérable, tout en conservant la propriété de réduire énergiquement le carmin d'indigo et d'absorber l'oxygène dissous. La méthode consiste à faire arriver un volume connu d'eau aérée (100 à 50 centimètres cubes) dans un milieu formé par une solution de sulfindigotate de soude (carmin d'indigo), exactement réduit et amené à la teinte jaune paille par une addition *convenable* d'hydrosulfite alcalin. Il se régénère une proportion de sulfin-

ıtate bleu correspondante à la dose d'oxygène dissous, et c'est cette portion que l'on détermine en ajoutant de l'hydrosulfite goutte à tte jusqu'à décoloration.

a concentration du réducteur doit être assez faible pour que 100 timètres cubes d'eau moyennement aérée exigent de 8 à 10 centimètres es de réducteur. Après quelques tâtonnements, on arrive vite à la tion convenable. Outre l'hydrosulfite, on fait usage d'une solution armin d'indigo, que l'on conserve à l'abri de la lumière et dans des ons bien bouchés.

l suffit, pour l'obtenir, de dissoudre à chaud 100 grammes environ de min en pâte du commerce dans 1 à 2 litres d'eau ; on filtre et on nd de manière à former 10 litres. On a ainsi une provision pour un nd nombre d'essais.

Ceci posé, on procède de la manière suivante : La burette *p* est remie avec la solution de carmin ; les burettes *q'* et *q''* sont remplies par piration avec la solution d'hydrosulfite contenue dans le flacon L. On introduit dans le flacon G 50 à 100 centimètres cubes de solution de carin et 250 centimètres cubes d'eau tiède, distillée ou non, à 50° environ. On ajuste les caoutchoucs des burettes *p* et *q'* et on amorce de manière à remplir les tubes effilés du liquide contenu dans la burette ; puis laisse couler dans le flacon G un volume d'hydrosulfite emprunté à burette auxiliaire *q''* suffisant pour amener la solution bleue au jauneille, avec un certain excès de réducteur. A ce moment, on fixe le tube ducteur de l'hydrogène et on balaye l'air du flacon G par un rapide urant, ce qui exige quelques minutes employées à remplir la douille de ntonnoir *a*, jusqu'au bouchon inférieur, avec l'eau destinée au titrage. néralement, si l'on n'a pas ajouté au début trop de réducteur, l'air vase a eu le temps d'en réoxyder l'excès et de donner au liquide une nte bleue, que l'on détruit en laissant couler quelques gouttes ou quelles centimètres cubes d'hydrosulfite de la burette *q'*. On juge que l'air bien expulsé lorsque le liquide jaune ne se colore plus à la surface, l'on est sûr qu'il n'y a pas d'excès de réducteur si quelques gouttes ndigo, tombant de la burette *p* dans le liquide, lui donnent une teinte ue ou verdâtre persistante, teinte que l'on détruit de nouveau par une ite quantité d'hydrosulfite. L'appareil se trouve ainsi préparé pour le sage. On note le point de départ du liquide dans la burette *q'* ; on verse ns l'entonnoir 100 ou 50 centimètres cubes d'eau à essayer, qu'on laisse uler dans le flacon G, en soulevant avec précaution la tige qui porte le uchon rodé, jusqu'à ce que le liquide arrive au niveau du bouchon. ndant ce temps l'hydrogène doit continuer à marcher lentement. Il ne ste plus qu'à laisser tomber goutte à goutte l'hydrosulfite, en tenant la nce d'une main et le flacon de l'autre, et en communiquant au liquide

un mouvement giratoire. On arrête l'opération lorsqu'une dernière goutte fait passer la solution au jaune-paille et on lit le point d'arrêt.

En répétant la même opération avec de l'eau aérée, saturée à une température connue, que l'on peut immédiatement introduire dans le milieu tout préparé du premier essai, un calcul analogue au précédent fournira l'inconnue du problème. On peut aussi déterminer une fois pour toutes la valeur en oxygène de 100 centimètres cubes d'indigo. Dans ce cas, au lieu d'eau saturée, on laisse couler dans le flacon G, après le premier essai, 25 centimètres cubes d'indigo, que l'on décolore en notant le volume d'hydrosulfite nécessaire.

Pour mesurer la valeur en oxygène de l'indigo, on détermine avec la même solution réductrice les volumes nécessaires pour décolorer 25 centimètres cubes d'indigo et 25 centimètres cubes d'une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, contenant $4^{gr},46$ de sulfate de cuivre cristallisé pur par litre; 10 centimètres cubes d'une semblable solution cèdent, en se décolorant, 1 centimètre cube d'oxygène.

Cet essai se fait dans un petit flacon de Woolf à trois tubulures, analogue au flacon G; mais le bouchon du milieu ne porte qu'une burette. On opère également les deux essais dans un courant d'hydrogène. Supposons que 25 centimètres de liqueur cuivreuse aient exigé 48 centimètres d'hydrosulfite, tandis que le même volume (25 centimètres cubes) d'indigo en exige 13 centimètres cubes.

$4 \times 48$ ou 192 d'hydrosulfite correspondent à 10 d'oxygène;

1 d'hydrosulfite correspond à 10/192;

$4 \times 13$ ou 52 d'hydrosulfite, ou 100 d'indigo, correspondent à $\frac{10 \,.\, 52}{192} = 2^{cc},7$ d'oxygène.

On peut faire trois ou quatre essais successifs dans le même flacon sans le vider, en employant 50 centimètres cubes d'eau, et dans une journée il est facile d'exécuter 50 à 60 dosages.

*Méthode de Mohr.* — Mohr fait usage d'une solution normale de sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque. A un volume déterminé d'eau à doser, on ajoute un volume connu, mais suffisant, de liqueur ferreuse, puis de l'ammoniaque.

L'oxygène dissous est immédiatement absorbé par le protoxyde de fer. La liqueur est rendue acide, et au moyen d'une solution de permanganate dont le volume correspond exactement à celui de la solution de sulfate ferreux, on détermine la quantité de protoxyde qui a été oxydée. On développera cette méthode lorsqu'il sera question du dosage du fer par le permanganate.

2° Modification allotropique de l'oxygène : ozone.

n sait depuis longtemps que l'air traversé par une série d'étincelles riques, ou celui qui environne une machine électrique en activité, nte une odeur forte et caractéristique. Cette même odeur se retrouve l'oxygène provenant de l'électrolyse de l'eau, lorsqu'on fait usage bles ou électrodes inoxydables (or, platine, platine iridié).

nfin, certains corps, particulièrement le phosphore, développent une ur analogue, lorsqu'on les expose à l'action de l'air humide.

a cause de ce phénomène resta longtemps inconnue. Schoenbein, 840, s'occupa plus spécialement de cette question; à la suite de ses ux et de ceux de MM. Marignac et de La Rive, Becquerel et Fremy, près plusieurs hésitations, on arriva à la conclusion certaine que eur spéciale signalée plus haut est due à la formation d'une modifi- on de l'oxygène, bien définie par ses caractères physiques et chi- ques.

L'expérience décisive prouvant qu'il s'agit bien d'une modification de ygène est due à MM. Becquerel et Fremy.

En faisant passer, en effet, à travers de l'oxygène sec et pur une ie d'étincelles électriques, on développe l'odeur et les caractères de zone. On a reconnu depuis que l'étincelle, ou la décharge lumineuse chaude d'une machine statique ou d'une bobine d'induction, ne nplit pas les meilleures conditions pour la transformation. La dé- rge obscure, froide et en aigrette, c'est-à-dire l'effluve électrique, rmit des résultats beaucoup plus avantageux.

La raison en est facile à saisir. L'ozone, en effet, n'est pas une modi- tion très-stable; il est détruit et converti en oxygène normal par une mpérature peu élevée (250 degrés).

L'étincelle agira donc suivant deux sens opposés, la chaleur détrui nt en grande partie l'effet de la décharge électrique.

C'est en se fondant sur ces principes qu'on est arrivé à construire s appareils fournissant une fraction d'oxygène modifié bien supé- eure à celle que l'on pouvait produire antérieurement.

Un des dispositifs les plus pratiques est décrit dans le mémoire de . Berthelot (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), t. X, p. 161). L'appareil g. 205) se compose d'un gros tube en verre B muni de deux tubu- res C et D plus étroites et fixées par soudure. Un tube A pénètre dans premier et forme bouchon à l'émeri fermant l'orifice supérieur de B. e tube A est rempli d'un liquide conducteur de l'électricité (eau aigui- ée d'acide sulfurique). Le système est placé lui-même dans une éprou- ette F, remplie du même liquide. On fait communiquer les électrodes

d'une forte bobine d'induction avec le liquide extérieur F et le liquide intérieur A.

L'effluve ou décharge obscure, silencieuse, se produit dans l'espace annulaire compris entre A et B; elle agit sur l'oxygène pur et sec qui arrive lentement en C et qui s'échappe en D, après avoir été en partie transformé en ozone.

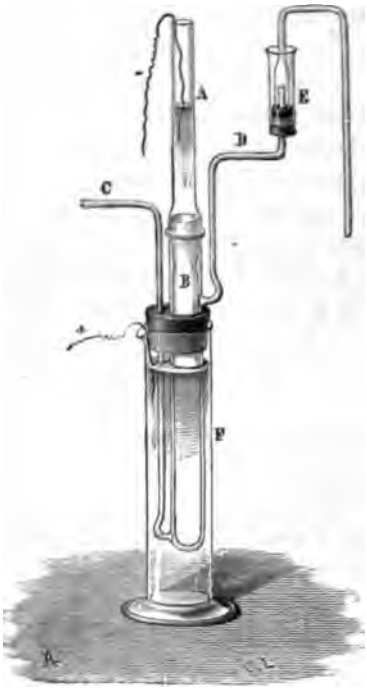


Fig. 205. — Appareil Berthelot pour la production de l'ozone.

On ne peut joindre par du caoutchouc, qui serait détruit en quelques minutes, le tube D par où sort l'ozone, aux vases dans lesquels on veut le recueillir. L'extrémité horizontale du tube D est relevée verticalement, comme le montre la figure; on y fixe par un bouchon un manchon E en verre plus large et l'on verse du mercure dans l'espace annulaire, entre le tube et le manchon, en ayant soin de laisser le tube central faire saillie en dehors du mercure, dont on recouvre la surface avec un peu d'acide sulfurique. Un tube terminé par une partie plus large vient coiffer l'extrémité de D, ses bords plongeant dans le mercure. On a ainsi une fermeture hydraulique qui suffit à tous les besoins des expériences.

Malgré cela, dans les meilleures conditions, on n'obtient guère que 5 à 10 pour 100 d'ozone mélangé à de l'oxygène normal.

Cet appareil très-simple fournit d'excellents rendements et remplace avantageusement les appareils de Babo, ainsi que ceux de M. Houzeau, dont nous nous contentons de donner le dessin (fig. 206).

L'oxygène provenant de l'électrolyse de l'eau contient d'autant plus d'ozone que la température est plus basse et le liquide plus conducteur. On se sert d'eau fortement acidulée à l'acide sulfurique, ou contenant un mélange d'acides chromique et sulfurique; les électrodes sont en platine iridié et formées de fils fins. Enfin il est bon de cloisonner le voltamètre, pour séparer le plus possible les liquides des deux pôles.

La formation de l'ozone en quantités plus ou moins grandes, mais toujours inférieures à celles que donne l'effluve, s'observe dans certaines *réactions* pendant lesquelles l'oxygène se dégage à basse température, «

rsqu'on ajoute peu à peu du bioxyde de baryum à de l'acide concentré, maintenu ès, ou à de l'acide froid, tenant en dis- u permanganate de n obtient de l'ozone l'oxygène ordinaire. ience doit être faite ution, car elle peut u à des explosions, squ'on dissout le per-

de l'acide sulfurique yde d'argent fournit ozone.

ein a reconnu la pro- ozone dans un grand e cas d'oxydations ez le chapitre rela- *mbustions lentes*). phore exposé à l'air éveloppe l'odeur et étés caractéristiques modification, à tel 'on s'est servi long- moyen pour se pro- ir ozonisé.

*és physiques de* - On comprend que ation exacte des pro- siques de ce corps, it être obtenu que ne forte proportion ces étrangères, soit e. Aussi l'étude de fication laisse-t-elle icoup à désirer. que l'on sait à cet

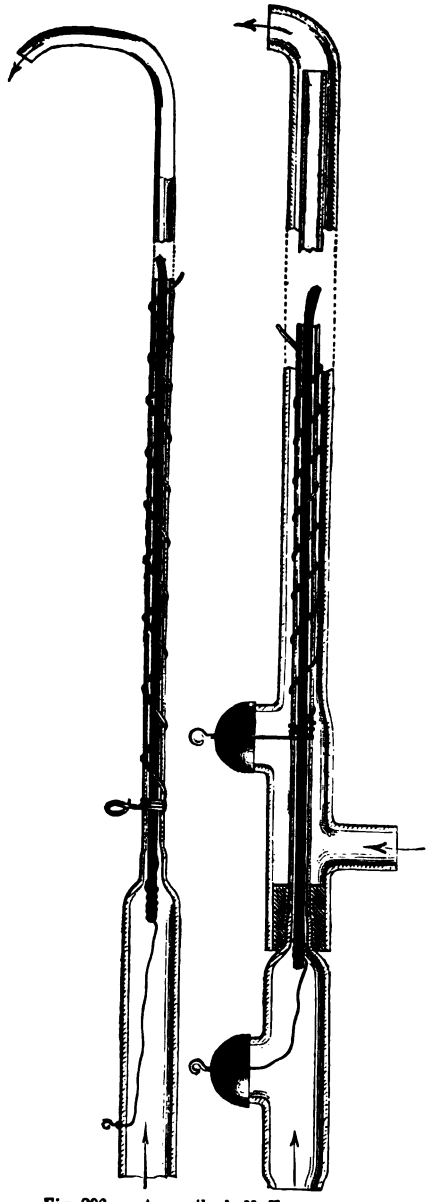


Fig. 206. — Appareils de M. Houzeau pour la production de l'ozone.

est un gaz incolore, le dose d'une odeur forte et pénétrante, rappelant celle du du *phosphore* : $\frac{1}{1000000}$ d'ozone est encore sensible à l'odo-

rat; respiré avec l'air à la dose de quelques centièmes, il provoque une vive inflammation des muqueuses et des voies respiratoires.

L'ozone est soluble dans l'eau. Carius a démontré qu'en dirigeant à travers de l'eau pure un courant prolongé d'oxygène ozonisé, obtenu par la méthode de M. Soret (électrolyse de l'acide sulfurique étendu et froid avec des fils de platine iridié), le liquide prend l'odeur et les propriétés chimiques caractéristiques de l'ozone. 1000 centimètres cubes d'eau ont absorbé, entre 0° et 3°, 4 à 5 centimètres cubes d'ozone, mesurés à 0° et 760 millimètres de pression. En tenant compte de la faible quantité d'ozone contenue dans l'oxygène employé (0,929 à 1,211 pour 100 en volume) et des lois de la solubilité des gaz, on arrive à cette conclusion que le coefficient de solubilité de l'ozone est assez élevé et au minimum égal à 0,400. Ainsi, si l'on pouvait agiter de l'eau avec un excès d'ozone pur à la pression ordinaire de 760 millimètres, 1 litre d'eau dissoudrait 400 à 500 centimètres cubes de ce corps. Cette interprétation n'est exacte que si l'on suppose que l'ozone se dissout physiquement et n'exerce pas d'action chimique sur l'eau

La densité de l'ozone gazeux n'a pu être déterminée directement. En étudiant la vitesse de diffusion de l'ozone par une ouverture en mince paroi, M. Soret[1] est arrivé à des résultats intéressants. On sait que dans ces conditions la vitesse de diffusion est en raison inverse des racines carrées des densités des gaz sur lesquels on opère. On peut donc, du rapport des vitesses de diffusion de deux gaz, conclure au rapport des racines carrées des densités et, si l'on connaît la densité de l'un d'eux, on aura celle de l'autre.

En comparant sous ce rapport l'ozone au chlore et à l'acide carbonique, on trouve que la vitesse pour l'ozone est plus grande que pour le chlore; sa densité est donc plus faible. La vitesse de diffusion de l'ozone est un peu moindre que celle de l'acide carbonique; sa densité est donc un peu plus forte que celle de ce dernier. On a ainsi deux limites, 2,44 d'une part et 1,529 d'autre part.

Le rapport des vitesses de diffusion pour le chlore et l'ozone, 0,8382, conduit très-près de la densité 1,658 pour l'ozone. En effet,

$$\frac{\sqrt{1,658}}{\sqrt{2,44}} = 0,8243.$$

Le rapport des vitesses de diffusion pour l'acide carbonique et l'ozone est 0,2708, nombre qui conduit à la même valeur pour la densité.

D'après les expériences de Soret, en traitant de l'oxygène ozonisé par les essences de térébenthine et de cannelle, la diminution de volume observée est sensiblement le double de l'augmentation de volume que

1. *Annales de Chimie et de Physique*, (4), t. VII, p. 113, et t. XIII, p. 257.

l'on obtient en traitant le même gaz par la chaleur, c'est-à-dire en détruisant l'ozone. La conclusion naturelle de ce fait, c'est que la densité de l'ozone est une fois et demie celle de l'oxygène, soit 1,658, ce qui confirme les conclusions précédentes.

L'ozone a un pouvoir absorbant pour la chaleur rayonnante, sensible même pour le gaz fortement dilué fourni par l'électrolyse.

Il existe en faibles quantités dans l'air atmosphérique; sa dose n'est jamais suffisante pour qu'il puisse se révéler par l'odeur; elle ne dépasse pas $\frac{1}{450000}$ du poids de l'air.

D'après M. le docteur Bœckel, l'atmosphère est plus fortement chargée d'ozone pendant le mois de mai que dans le reste de l'année. Du mois d'octobre au mois de juin, l'air du matin est plus riche en ozone que l'air du soir; l'inverse a lieu pendant les mois de juillet, août et septembre. Les circonstances relatées plus haut dans lesquelles se forme l'ozone expliquent sa présence dans l'air atmosphérique; son activité chimique et la facilité avec laquelle il est absorbé par une foule de substances démontrent qu'il ne peut s'y accumuler et s'y maintenir.

En raison de sa densité et de son mode de transformation, on peut admettre que l'ozone représente une combinaison de l'oxygène avec lui-même, dans laquelle 3 volumes sont condensés en 2. Sous ce rapport, on peut comparer l'ozone à l'acide sulfureux, dont 2 volumes gazeux renferment 1 volume de vapeur de soufre et 2 volumes d'oxygène. L'analogie entre le soufre et l'oxygène rend ce rapprochement encore plus plausible. On a

$$S + O^2 = SO^2.$$
$$O + O^2 = OO^2 = O^3.$$

L'ozone semble même posséder des tendances faiblement acides; ainsi, il est absorbé par la potasse caustique solide, avec laquelle il forme une combinaison jaune-orangé qui n'est stable que dans une atmosphère d'oxygène chargé d'ozone. Ce produit jaune-orangé est généralement considéré comme du peroxyde de potassium, mais rien ne justifie cette manière de voir.

Les propriétés chimiques de l'ozone offrent un intérêt tout particulier et le distinguent nettement de l'oxygène. Il agit à la température ordinaire sur une foule de substances que l'oxygène ordinaire n'altère nullement.

D'une manière générale, on peut dire que tous les corps susceptibles de s'oxyder indirectement ou directement, mais à chaud, absorbent l'ozone à la température ordinaire. Ainsi le soufre, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, le phosphore, l'acide phosphoreux, l'arsenic, l'acide arsénieux, *l'iode sont oxydés* par l'ozone. Il en est de même des

métaux. Le mercure absorbe l'ozone. L'argent, qui résiste à l'oxygène à toutes les températures, fixe l'ozone et se change en peroxyde noir.

Beaucoup d'oxydes libres ou combinés aux acides sont convertis en peroxydes. L'oxyde de thallium en solution aqueuse brunit en donnant du peroxyde de thallium. Les solutions de sulfates de protoxydes de fer, de manganèse, de cobalt, de nickel donnent des dépôts bruns de peroxydes. Certains sulfures métalliques, tels que le sulfure de plomb, sont convertis en sulfates.

Le cyanure jaune est transformé en cyanure rouge. Avec les solutions d'iodure de potassium, il se produit de la potasse et du biiodure de potassium brun, qu'un excès d'ozone décolore en changeant l'iode en acide iodique.

Beaucoup de matières organiques sont promptement oxydées par l'ozone. Ainsi, les carbures d'hydrogène, le toluène, l'essence de térébenthine et l'essence de cannelle absorbent la modification active : les deux derniers corps forment avec elle des combinaisons oxydantes, avec production de vapeurs blanches : le liquide ainsi traité conserve longtemps des propriétés oxydantes, analogues à celles que prennent les essences exposées à l'action de l'air et de la lumière. L'essence de térébenthine ozonisée décolore l'indigo dès que l'on ajoute un cristal de sulfate ferreux au mélange.

La teinture de gaïac est bleuie.

L'ozone altère très-promptement le caoutchouc, qu'il rend friable en quelques instants : il détruit les matières colorantes et les substances albuminoïdes, bleuit la teinture de gaïac et oxyde énergiquement l'alcool et l'éther.

Une température de 250° détruit totalement l'ozone ; un phénomène semblable se produit à la température ordinaire au contact de certains corps, tels que l'argent sec, l'oxyde de cuivre et les peroxydes, peroxydes de manganèse, de plomb, d'hydrogène. Le peroxyde éprouve alors souvent lui-même une décomposition qui le ramène à l'état de protoxyde. C'est ainsi que l'eau oxygénée concentrée est décomposée par l'ozone.

Jusqu'ici ce corps n'a encore reçu aucune application, malgré l'énergie de ses propriétés ; on a cherché à l'employer comme agent de blanchiment, comme oxydant dans la production du vinaigre et dans la destruction de certaines odeurs.

Comme réactifs les plus sensibles, on emploie soit un papier imbibé d'oxyde de thallium qui brunit en passant à l'état de peroxyde, soit une bande de papier colorée en bleu par du tournesol sur une de ses moitiés et imbibé sur l'autre d'un mélange d'empois d'amidon et d'iodure de potassium. L'ozone bleuit la partie qui correspond à l'iodure de potassium amidonné sans toucher au tournesol. Si au contraire la mise en

erté de l'iode était due à des vapeurs d'acide azoteux, le papier bleu tournesol passerait au rouge.

Pour doser l'ozone, on l'absorbe par une solution arsénieuse titrée, et on détermine le titre après l'absorption; la perte correspond à l'ozone dans une proportion donnée par l'équation

$$[As^2O^3 + 2(O^3) = 4O + As^2O^5].$$
$$AsO^3 + 2O^3 = 4O + AsO^5. \quad \text{(P. Thénard.)}$$

M. Houzeau fait réagir le gaz contenant l'ozone sur une solution iodure de potassium; on chasse l'iode libre par l'ébullition et l'on dose la potasse caustique par la méthode alcalimétrique.

### Soufre.

Le soufre n'est pas un de ces éléments qui se cachent sous le déguisement d'une combinaison et exigent de la perspicacité et de longs efforts pour être mis en évidence. Il se rencontre en abondance dans certaines localités, avec ses caractères propres; c'est dire qu'il est connu de toute antiquité. Il serait trop long de relever ici toutes les idées que l'on s'est faites sur sa nature. Lavoisier le rangea au nombre des éléments, à la suite de ses immortelles recherches sur la combustion.

*Propriétés physiques.* — Les caractères physiques du soufre sont d'autant plus intéressants à étudier qu'ils se modifient dans beaucoup de circonstances.

Tel qu'il se présente le plus ordinairement, le soufre est solide, cassant, facile à pulvériser; sa dureté, un peu supérieure à celle de la chaux sulfatée, est exprimée par 2,3 dans l'échelle de la dureté des corps; sa couleur est jaune pur, *jaune de soufre*, disparaissant presque entièrement à une basse température, à — 50°.

Il est sans odeur ni saveur.

Mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, il s'électrise négativement par le frottement et développe une odeur spéciale.

Frotté sur une brique chauffée au-dessous de 250°, il laisse dans l'obscurité une trace phosphorescente bleue.

Vers 114° (110 à 114,5 selon les divers observateurs), il fond en donnant un liquide jaune clair et mobile. Si l'on continue à élever la température au-dessus du point de fusion, on voit survenir des modifications remarquables.

A 150° il devient épais, et sa couleur passe du jaune au rouge brun foncé. De 170 à 200° la masse paraît presque noire, et sa viscosité est telle, qu'on peut renverser le vase sans la faire écouler. En poursuivant

l'élévation de température, on lui rend vers 330-340° une partie de sa première fluidité, sans que la teinte s'éclaircisse; enfin à 440° (Deville), 447°,3 (Regnault). 448° (Becquerel), il entre en ébullition en émettant des vapeurs brunes transparentes et il peut être distillé dans des appareils en verre.

Le soufre porté à son point d'ébullition et abandonné au refroidissement repasse, mais en sens inverse, par les divers états que nous venons de signaler; à 120° il a repris toute sa fluidité, sa transparence, sa couleur jaune clair, et lorsqu'il atteint 112° environ, il commence à se solidifier en cristallisant. La cristallisation se produit d'abord à la surface et contre les parois du vase, pour gagner ensuite peu à peu le centre, à mesure que la température s'abaisse au-dessous de 112°. On peut donc, en choisissant convenablement l'instant propice, faire écouler le soufre liquide et mettre à nu les cristaux. On obtient ainsi de magnifiques géodes formées de longues aiguilles prismatiques transparentes, d'un jaune brunâtre, dirigées vers le centre.

Fig. 207. — Cristal de soufre octaédrique.

Ces cristaux diffèrent essentiellement de ceux qui se rencontrent dans la nature. Les premiers appartiennent au système monoclinique, monosymétrique ou du prisme rhomboïdal oblique; les seconds sont des octaèdres rhombiques appartenant au système du prisme rhomboïdal droit (fig. 207).

Le soufre est donc dimorphe.

Les deux sortes de cristaux se distinguent non-seulement par la forme, mais encore par d'autres caractères :

| | | |
|---|---|---|
| Densité | du soufre octaédrique | 2,045 Marchand et Scheerer.<br>2,07 Deville. |
| | du soufre prismatique | 1,957 Marchand et Sheerer.<br>1,91 Deville. |
| Chaleur spécifique | du soufre octaédrique | 0,1776 Regnault à 67°.<br>0,163 Kopp à 51°. |
| | du soufre prismatique | (?) plus forte. |
| Forme | soufre octaédrique | Prisme orthorhombique :<br>101°,46′<br>106°,25′<br>85°,07′<br>143°,23′<br>Transparent, jaune d'or, cassure conchoïdale, éclat résineux. |
| | soufre prismatique | Prisme clinorhombique :<br>89°,28′<br>85°,54′<br>90°,18′ |

D'après Brodie, le soufre prismatique ne fond qu'à 120°; le soufre octaédrique fond à 114°,5.

La couleur du soufre prismatique, au lieu d'être jaune pur, est plus marquée.

Les cristaux prismatiques ne représentent pas une modification stable du soufre. Abandonnés à eux-mêmes, à la température ordinaire, ils perdent au bout de quelques heures leur transparence et leur couleur jaune-brunâtre, et se convertissent en une agglomération de cristaux octaédriques qui ne garde plus du prisme que la forme extérieure. On opère le passage au moyen de chocs, de frottements, en rayant le cristal, par l'influence de traces de sulfure de carbone, et surtout par le contact d'un cristal octaédrique.

Le soufre octaédrique s'obtient directement en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution de soufre dans le sulfure de carbone. Les cristaux sont volumineux et en tout semblables à ceux de la nature.

Au moyen de solutions sursaturées de soufre dans certains dissolvants, on peut produire à volonté des cristaux octaédriques ou des cristaux prismatiques en faisant intervenir l'influence d'un cristal déterminé.

Ainsi, en dissolvant du soufre dans la benzine ou le toluène à une température inférieure à 80° et en laissant refroidir le liquide jusqu'à 15°, à l'abri des poussières atmosphériques, M. Gernez obtient une solution sursaturée qui dépose des cristaux prismatiques si l'on y plonge un cristal prismatique, et des cristaux octaédriques au contact d'un cristal octaédrique. Les deux effets peuvent être réalisés simultanément, en deux points différents de la même liqueur.

La température à laquelle le soufre se sépare d'une solution paraît influer sur la nature des cristaux. Une solution saturée de soufre dans la benzine dépose principalement des cristaux prismatiques de 86° à 75° et des cristaux octaédriques à basse température.

Le soufre fondu, maintenu en surfusion au-dessous de 90°, dépose des cristaux octaédriques et se prend en masse formée par la juxtaposition de gros cristaux octaédriques, masse plus dure et moins facile à pulvériser que le soufre en canon.

Une solution de soufre octaédrique dans l'alcool absolu bouillant dépose d'abord, par un refroidissement brusque, des aiguilles prismatiques presque incolores, fusibles à 120°, et ensuite des octaèdres jaunes.

Le passage du soufre prismatique à l'état octaédrique est accompagné d'un dégagement de chaleur très-sensible, capable d'élever de 12° la température de la masse.

La transformation *inverse du soufre octaédrique* en soufre prismatique

peut s'effectuer sans liquéfaction préalable : un cristal octaédrique maintenu quelque temps vers 110° devient opaque, brunâtre, et se convertit en un amas de prismes clinorhombiques ; en même temps la chaleur spécifique diminue.

Les deux formes cristallines du soufre ne représentent pas la limite des modifications allotropiques que ce singulier corps peut éprouver.

Les changements survenus pendant l'échauffement du soufre liquéfié sont des indices d'états particuliers résultant d'absorptions de chaleur, et par conséquent d'un travail interne. Le coefficient de dilatation diminue à mesure que la température s'élève et atteint un minimum entre 150 et 200°.

COEFFICIENT DE DILATATION DE :

| | |
|---|---|
| 110 à 130°. . . . . | 0,000512 (Moitessier). |
| 110 à 150°. . . . . | 0,000498 |
| 110 à 200°. . . . . | 0,000358 |
| 110 à 250°. . . . . | 0,000352 |

La marche du thermomètre pendant l'échauffement ou le refroidissement du soufre fondu indique également une absorption ou un dégagement de chaleur, c'est-à-dire un travail intérieur. Ainsi, d'après Frankenheim, vers 255° le thermomètre reste quelque temps stationnaire, sans qu'il y ait addition ou soustraction de chaleur. D'après Deville, il y a deux points d'arrêts : l'un entre 210 et 175°, l'autre entre 155 et 145°.

Le soufre fondu et porté vers 400°, puis brusquement refroidi dans l'eau, subit une trempe et une modification profonde dans ses caractères. Au lieu de prendre l'état solide et de devenir cassant, il reste sous forme d'une masse molle, élastique, transparente, ordinairement de couleur rouge-rubis ou jaune-brun. On peut la pétrir dans les doigts, l'étirer comme du caoutchouc, avec lequel elle présente certaines analogies de propriétés.

Pour préparer le soufre mou, on verse le liquide, chauffé près du point d'ébullition, sous forme de mince filet, dans un grand volume d'eau froide.

Brodie a trempé le soufre dans un mélange frigorifique formé d'acide carbonique solide et d'éther ; il a obtenu une masse dure et transparente, qui, ramenée à la température ordinaire, est redevenue molle et élastique.

Le soufre mou, abandonné à lui-même, repasse au bout de quelques jours à l'état cassant, opaque et jaune. Ce passage se fait brusquement si on porte sa température à 95° dans une étuve à air ; il est accompagné d'un dégagement de chaleur suffisant pour élever la température de la masse à 112° et même pour en fluidifier une partie.

ıuleur foncée du soufre mou doit être attribuée à la présence de quantités de matières organiques grasses ou autres qui se décom- sous l'influence de la chaleur. Lorsqu'on prend des précautions s pour éviter ces impuretés, on obtient un soufre mou jaune- t transparent.

ıufre mou se sépare dans un grand nombre de réactions chi- dans lesquelles l'élément est mis en liberté, et que nous l'occasion d'étudier plus tard; telles sont les décompositions ıosulfites sous l'influence des acides, des chlorures de soufre ıu.

verrons plus loin, en étudiant l'action du sulfure de carbone sur erses variétés de soufre mou, qu'on ne peut les considérer comme duit homogène. Ce sont des mélanges d'au moins deux modifica- llotropiques.

e ces modifications, il en existe une dernière fort intéressante et distingue par son insolubilité dans les dissolvants ordinaires du et notamment le sulfure de carbone. Dans aucune circonstance on nt du soufre insoluble exempt de soufre soluble; mais, suivant les ons dans lesquelles on se place, on isole du soufre plus ou moins n matière insoluble.

ıufre octaédrique artificiel ou naturel est complètement soluble sulfure de carbone.

ıufre mou fraichement trempé peut contenir de 35,5 à 60 pour 100 re insoluble. Lorsqu'il repasse à froid à l'état de soufre cassant ique, la partie insoluble ne disparait pas immédiatement et se nt pendant des mois et des années. Ainsi, au bout de deux ans, ıcore trouvé 15,7 pour 100 de soufre insoluble. Le soufre mou par précipitation chimique est aussi très-souvent incomplètement

remarqué que la présence du soufre insoluble dans le soufre é chimiquement était constante lorsque la séparation s'effectue ence d'une liqueur franchement acide, et que la dose en diminuait araissait quand la liqueur est neutre.

leurs de soufre provenant de la condensation brusque des vapeurs re, d'abord sous forme d'utricules de soufre mou qui se trans- t ensuite spontanément en cristaux microscopiques, constituent ırce abondante de soufre insoluble. On peut en extraire de 11 our 100, par épuisement avec le sulfure de carbone suivi d'un à l'alcool.

ıufre en canons du commerce, le soufre prismatique résultant de llation du soufre et du refroidissement du liquide distillé, n'en s exempts.

Les parties internes d'un canon de soufre sont plus riches en soufre insoluble (7 pour 100) que les parties externes (2,5 pour 100).

Il semble résulter de cet ensemble de faits que le soufre insoluble prend naissance par l'action de la chaleur et d'une température élevée et qu'il en reste d'autant plus dans le produit que le refroidissement a été plus rapide.

Le soufre octaédrique fondu à 140° et refroidi brusquement se dissout encore entièrement; en élevant la température de fusion au delà de cette limite, on voit apparaître du soufre insoluble en proportions croissantes jusque vers 260°.

Le soufre trempé traité par le sulfure de carbone se dissout en partie; la solution évaporée dépose d'abord du soufre octaédrique, puis laisse un résidu mou, étirable en fils, qui se dessèche en une masse grenue en grande partie insoluble.

Le soufre insoluble obtenu avec la fleur est une poudre amorphe, presque incolore, floconneuse et s'agglomérant par le frottement. Il ne se modifie pas à la température ordinaire, mais à 100° il se convertit peu à peu en soufre octaédrique soluble.

L'addition de petites quantités de brome ou d'iode (1/100) à du soufre porté à 200° le maintient pendant très-longtemps mou et élastique, en le rendant presque entièrement insoluble. Il en est de même du chlore à 240°, du charbon, de certains carbures d'hydrogène à 270°.

L'huile et la cire fournissent dans des conditions analogues un soufre mou, complètement soluble dans le sulfure de carbone.

Pour ne pas compliquer un sujet déjà assez confus, nous n'avons mentionné ici qu'une variété de soufre insoluble; mais il paraît en exister plusieurs se distinguant par la facilité plus ou moins grande avec laquelle elles peuvent être ramenées à l'état de soufre soluble, octaédrique, qui représente la forme ou la modification la plus stable.

La densité de la vapeur de soufre varie avec la température à laquelle elle est prise, ou, ce qui revient au même, avec son coefficient de dilatation. Celui-ci semble éprouver des changements considérables. A 500° et dans le voisinage, la densité est égale à 6,654 par rapport à l'air, à 96,1 par rapport à l'hydrogène; à 1000° elle n'est plus que 2,22 par rapport à l'air et 31,75 par rapport à l'hydrogène.

Entre 500 et 1000° elle diminue d'abord lentement, puis plus vite, enfin la diminution se ralentit.

Le soufre, ou plutôt sa vapeur, peut donner un spectre primaire ou secondaire suivant l'intensité de la décharge.

On se sert des tubes à gaînes de Plücker, que l'on doit chauffer

ser le soufre contenu dans l'intérieur du tube vide d'air

t encore le spectre primaire en faisant éclater l'étincelle
ns de l'hydrogène sulfuré ou en examinant la flamme de
mélangée de traces de soufre.
areil construit par M. Salet pour observer le spectre pri-

Tube de Plücker modifié pour l'observation du spec-

Fig. 209. — Appareil de M. Salet pour observer au spectroscope la flamme de l'hydrogène contenant du soufre.

soufre, on écrase le dard de gaz hydrogène contre une
ne en verre, arrosée par un courant continu d'eau froide,
aine au spectroscope la partie ainsi élargie de la flamme,
oir introduit un composé sulfuré : des traces suffisent

e primaire a 32 bandes; les longueurs d'onde qui corres-
x milieux des plus brillantes sont : 525 ; 519 ; 508 ; 504 ;
465,5 ; 461,5 ; 447.
pectre secondaire les longueurs d'onde des principales raies
; α 564,5 ; 561,3 ; 547,4 (vive) ; β 545,5 (très-vive) ; 544,4
543,2 (très-vive) ; 543,2, γ 532,2 ; ε 502,7 (vive, double) ;
,4 (vive, double), ζ 492,6 (fig. 210).
réfringent du soufre octaédrique : $n = 2,115$.

SOLUBILITÉ DANS LE SULFURE DE CARBONE.

| | 100 parties dissolvent. |
|---|---|
| — 11°. . . . . | 16,54 parties. |
| — 6°. . . . . | 18,75 — |
| 0°. . . . . | 23,97 — |
| 15°. . . . . | 37,15 — |
| 18°,5 . . . . . | 41,65 — |
| 22° . . . . . | 46,05 — |
| 38° . . . . . | 94,57 — |
| 48°,5 . . . . . | 146,21 — |
| 55° . . . . . | 181,34 — |

SOLUBILITÉ DANS DIVERS DISSOLVANTS POUR 100 PARTIES.

| | |
|---|---|
| Benzine . . . . . | 0,965 à 20° |
| | 4,377 à 71° |
| Toluène. . . . . | 1.479 à 23° |
| Éther . . . . . | 0,972 à 23°,5 |
| Chloroforme. . . . . | 1,205 à 2:° |
| Phénol. . . . . | 16,35 à 174° |
| Aniline. . . . . | 85,95 à 130° |
| Benzines légères bouillant de 85 à 120°. . | 2,5 à 15° |
| | 4,0 à 30° |
| | 18,3 à 100° |
| Benzines lourdes bouillant de 150 à 200°. | 2,6 à 15° |
| | 5,8 à 30° |
| | 26,4 à 100° |
| Huiles lourdes 200 à 300°. . . . . | 7,0 à 15° |
| | 8,5 à 30° |
| | 54,0 à 100° |

*Etat naturel.* — Le soufre est très-abondant et très-répandu. A l libre, il apparaît comme un produit volcanique et comme résultat d' nations souterraines. La formation du soufre dans le voisinage des cans en activité et en demi-activité est attribuée à la combus incomplète qu'éprouvent les émanations de gaz sulfhydrique, dor présence est très-sensible dans les terrains plutoniques. Au contact laves chaudes et des ponces, l'hydrogène sulfuré mélangé d'air s une oxydation partielle qui brûle l'hydrogène en formant de l et du soufre. On sait de plus que s'il se forme de l'acide sulfur celui-ci réagit sur l'hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre.

Le soufre libre natif existe surtout aux abords des volcans ét dont l'activité ne se révèle plus que par des émissions gazeuses. C trouve en cristaux ambrés, transparents; en masses cristallines opa et jaunes, dans une argile récente, ou associé au sel gemme, au gy à la célestine.

Les combinaisons naturelles du soufre sont très-abondantes; ce des sulfures métalliques de plomb (galène), de zinc (blende), de

ɜ (pyrite), de mercure (ci-
'antimoine (stibium), d'ar-
algar).
lfates de chaux, de baryte
ontiane, ainsi que le sul-
ɔude, se rencontrent aussi
ment; le sulfate de chaux
lui seul des terrains puis-
ıfin certaines matières or-
, principes albuminoïdes,
sence de moutarde, etc.,
ɜnt de petites quantités de

*ration.* — La préparation
ɔ est une opération indus-
qui ne se pratique qu'ac-
ɜment et secondairement
laboratoires.
ɔloite les matériaux char-
ɔufre libre qui se rencon-
ıs les terrains volcaniques,
olfatares. Il suffit d'utiliser
té et la volatilité de ce corps
ɔler dans un état de pureté
nt.
ɔcédés de traitement va-
ɜ la richesse des matériaux
lispose.
le soufre abonde et repré-
moins 50 pour 100 de la
a fusion, dans des chau-
ı fonte, à une température
sant pas 140°, suffit pour
e portion notable de pro-
najeure partie de la gangue
ée avec des espèces d'écu-
t le soufre est puisé avec
er.
idu de ce traitement ainsi
minerais pauvres peuvent
llés dans des fourneaux à

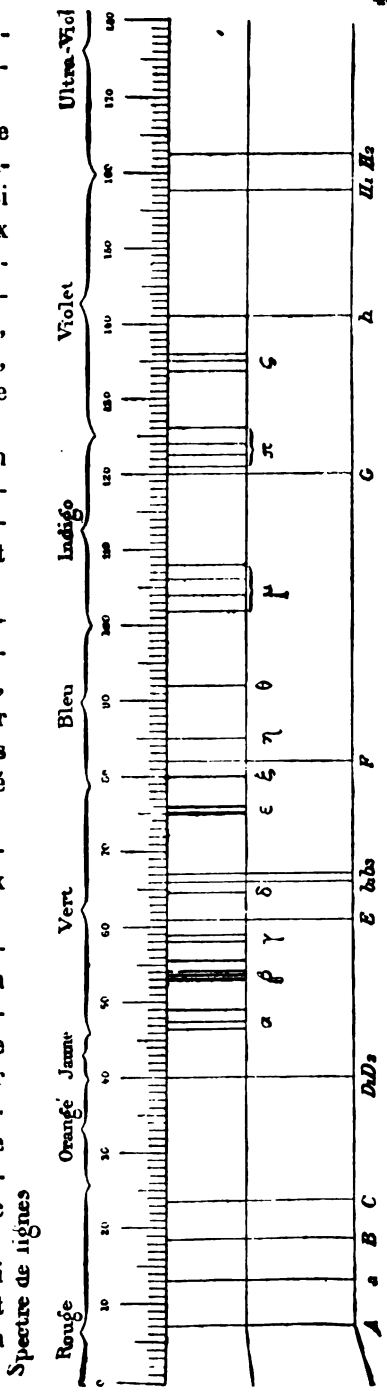



Fig. 210. — Soufre.

La méthode la plus fréquemment employée est celle des *calca* Le calcaroni est une meule formée de minerais de diverses gr (fig. 211), établie sur une cavité creusée dans le sol et munie d A, C, D, intérieurement recouverts d'un enduit lisse en plâtre et une base ou fond incliné. La meule est couverte de minerai en

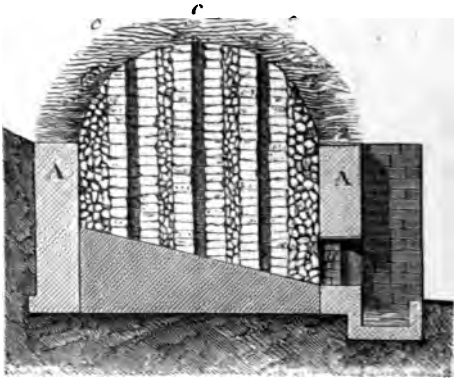



Fig. 211. — Extraction du soufre. Calcaroni (coupe verticale).

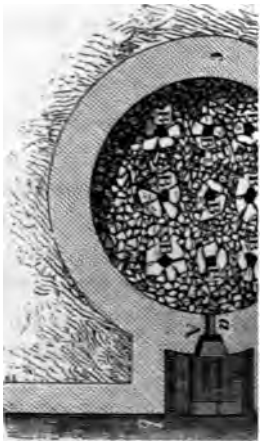


Fig. 212. — Extraction d Calcaroni (coupe horizo

et de terre *c*, *c*, *c*. On a soin de ménager dans son intérieur des c de tirage B, B, B (fig. 212). On allume par le bas, en réglant pour obtenir la combustion d'une partie du soufre; celle-ci assez intense pour déterminer la fusion du reste. La propo corps brûlé à celle que l'on recueille est d'environ $\frac{25}{75}$ à $\frac{30}{70}$.

Le soufre fondu s'échappe par un orifice *a* pratiqué à la p rieure du sol. L'opération dure quatre mois avec les calc grandes dimensions traitant à la fois 500 caisses de minerai.

On obtient en moyenne 1 quintal de soufre pour 7 qui minerai.

Le soufre brut résultant de ces diverses opérations est dis des chaudières cylindriques ou ovoïdes en fonte, et les vapeurs densées dans de grandes chambres en maçonnerie. Les preu peurs, lorsque la chambre est encore froide, fournissent la soufre (fig. 213 et 214).

Si on laisse les parois atteindre la température de 110° se condense à l'état liquide et s'écoule par un trou de coulée, versé dans des moules en bois légèrement coniques; c'est ains obtient le soufre appelé *soufre en canon*.

ncipale exploitation du soufre se fait en Sicile et dans certaines
Archipel grec.

fre n'est retiré qu'exceptionnellement des pyrites de fer.

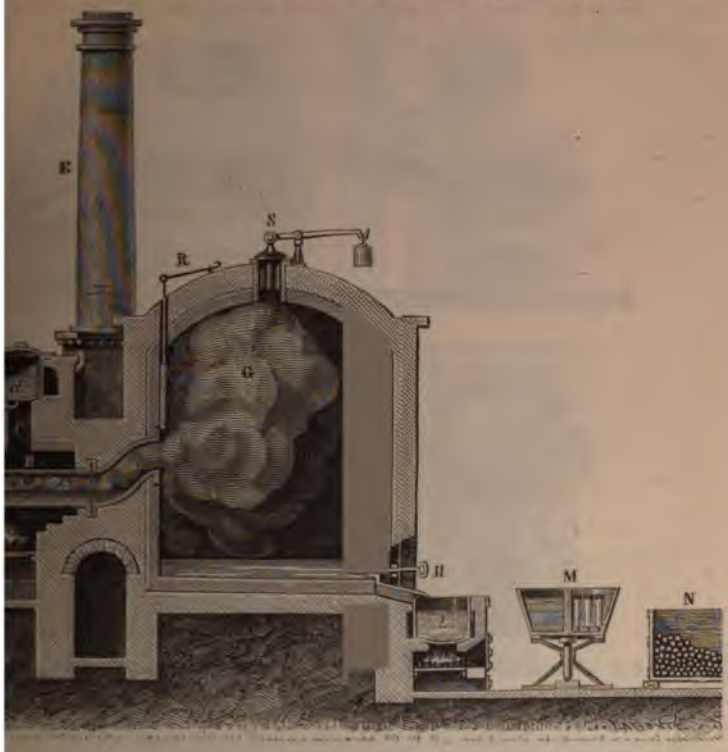



Fig. 215. — Appareil pour raffiner le soufre brut.

ylindrique contenant le soufre bouillant. — *c*, conduit amenant les gaz chauds qui ont circulé au-
ous la chaudière de fusion *d*. — F, tube de communication de la chaudière de fusion *d* avec celle
ion B. — G, chambre de condensation. — R, registre. — S, soupape de sûreté. — E, cheminée. —
nant le trou de coulée. — *t*, chaudière pour recevoir le soufre fondu et distillé. — M, réservoir
r en moules et refroidir. — N, caisse pour recevoir les cylindres de soufre.

-ci, chauffées au rouge, dégagent une portion de leur soufre
/2 selon la température). L'opération se fait dans des cylindres
ou des vases prismatiques rangés horizontalement dans un
à galère au nombre de 12 à 24. Pour ne pas attaquer les cy-
n fondant la matière, on se contente d'extraire 26 pour 100 du
tal (fig. 215).

utilisé cette méthode en France pendant le blocus continental.

*iétés chimiques.* — Le soufre est électropositif vis-à-vis de
e, du chlore, du brome et de l'iode et électronégatif par rap-
éléments combustibles, tels que le phosphore, l'arsenic, l'anti-
e carbone, *le bore, le silicium et* un grand nombre de métaux.

Il se combine facilement avec la plupart des éléments. Dans l'oxygène ou l'air il s'enflamme à 250° en donnant l'acide sulfureux. Le chlore, le brome et l'iode s'unissent directement à lui. Il en est de même

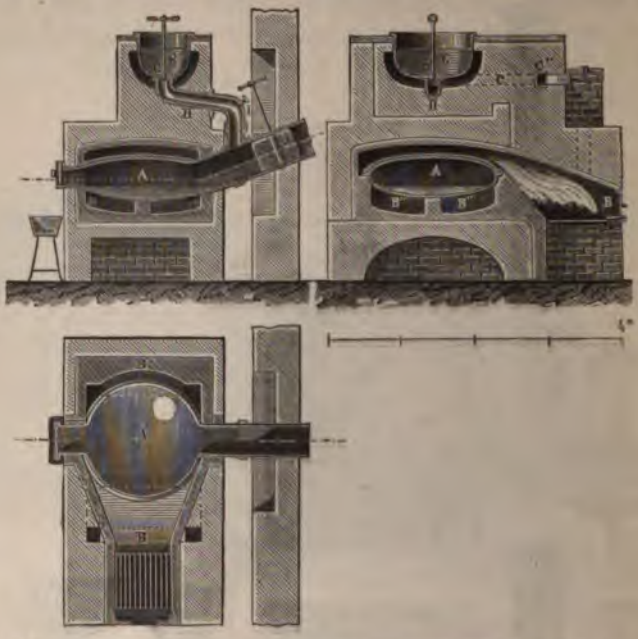


Fig. 214. — Nouvel appareil pour raffiner le soufre (coupes verticales et coupe horizontale).

A, chaudière ovoïde de distillation. — J, clef ouvrant la communication avec la chambre de condensation non figurée ici, semblable à celle de la figure 215. — B, B', B", espaces dans lesquels circule la flamme du foyer autour de la chaudière. — C, C', C", carneaux amenant les gaz chauds de la combustion au-dessous de la chaudière de fusion E. — G, tige avec bouchon conique pour fermer ou ouvrir le trou de coulée de la chaudière de fusion. — H, tuyau faisant communiquer les deux chaudières.

du sélénium, du tellure, et en général de tous les métalloïdes, à l'exception de l'azote. Parmi les métaux, l'or, le platine, l'iridium, le glucinium ne s'unissent pas directement au soufre.

Au point de vue thermochimique, nous possédons encore peu de données.

La chaleur de formation de l'acide sulfhydrique gazeux ($S . H^2$) est égale à $+ 4600$;

Celle de l'acide sulfhydrique dissous ($S . H^2 . Aq$) est égale à $+ 9200$.

*Usages.* — Grâce à ses applications, le soufre est un des éléments les plus importants. La fabrication de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, de la poudre, des allumettes soufrées, du sulfure de carbone, le blanchiment de la laine et de la soie au soufroir, en consomment de *grandes* quantités. On l'emploie encore pour sceller le fer dans la pierre,

prendre des empreintes dans le moulage, pour préparer les mèches es pour le vin. La fleur de soufre sert en médecine, et comme pré- if contre l'oïdium de la vigne.

*ivalent, poids atomique.* — Les mêmes raisons que pour l'oxy- ont déterminé les chimistes à doubler l'ancien équivalent 16 du et à adopter comme poids atomique la valeur 32.

Fig. 215. — Extraction du soufre des pyrites.

ées en terre pour la distillation des pyrites. — *b*, tubes amenant les vapeurs dans la caisse C contenant de l'eau, où le soufre se condense.

détermination de l'équivalent du soufre a été faite un grand e de fois par diverses méthodes.

1817, Berzélius pesa le sulfate de plomb formé par l'oxydation oids connu de plomb au moyen de l'acide nitrique mélangé d'acide ique. En admettant pour le sulfate de plomb la formule $SO^3PbO$, t déduire de cette pesée le poids atomique du soufre, celui du étant connu. La moyenne trouvée fut 16,08. Erdmann et Mar- chauffèrent un poids connu de cinabre avec de la planure de et pesèrent le mercure mis en liberté et distillé. Le cinabre SHg et l'équivalent du mercure étant connu on trouve par une le trois et une soustraction la valeur de S. Le résultat était com- tre 15,98 et 16,01.

poids connu de chlorure d'argent dont l'équivalent est établi nsformé en *sulfure par un courant* d'hydrogène sulfuré. Lorsque

le poids cesse de diminuer, on pèse le sulfure d'argent, dont on trouve ainsi l'équivalent par une proportion ; ce dernier diminué de l'équivalent de l'argent donne celui du soufre. Berzélius a trouvé 16,05.

M. Dumas a transformé directement des poids connus (5, 10, 15 grammes) d'argent pur en sulfure, par l'action des vapeurs de soufre à haute température, et en employant un produit aussi pur que possible, distillé trois fois et cristallisé deux fois dans le sulfure de carbone. La moyenne de cinq expériences a fourni 16,0098.

Enfin, M. Stas est arrivé, en employant cette dernière méthode, au nombre 16,0371 qui se rapproche beaucoup plus des déterminations de Berzélius que celles de Marignac et de Dumas.

*Analyse.* — Le soufre libre se reconnaît facilement à l'odeur d'acide sulfureux qu'il développe en brûlant à l'air ; fondu avec du carbonate de potasse, il donne une masse brune qui, humectée et portée sur une lame d'argent, y laisse une tache noire, ou dont la solution donne avec le nitroprussiate de soude une belle coloration violette. Mais ces caractères appartiennent aussi à certains composés sulfurés. Pour être certain de la présence du soufre libre dans un mélange, on traite celui-ci par du sulfure de carbone rectifié et l'on abandonne le liquide filtré à l'évaporation dans un verre de montre. On obtiendra un dépôt cristallin de soufre, à moins que l'on n'ait affaire qu'à du soufre insoluble. Dans ce cas, en maintenant la masse pendant quelque temps à 110°, le soufre insoluble repassera à l'état de soufre soluble et pourra être isolé par le sulfure de carbone.

Le dosage du soufre s'effectue généralement en le transformant en acide sulfurique, au moyen de l'acide nitrique concentré, de l'eau régale ou d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, ou enfin en chauffant avec un mélange sec de chlorure, de chlorate et de carbonate de potassium. L'acide sulfurique est ensuite précipité et pesé sous forme de sulfate de baryte.

### Sélénium.

Berzélius découvrit le sélénium en 1817. En visitant la fabrique d'acide sulfurique de Gripsholm, il remarqua au fond du liquide des chambres de plomb un sédiment rouge-brun qui répandait au chalumeau l'odeur de raves pourries, considérée alors comme caractéristique du tellure. C'est en cherchant à isoler cette dernière substance qu'il rencontra le nouvel élément ; il lui donna le nom de sélénium (de σελήνη, lune). La présence accidentelle du sélénium dans l'acide sulfurique de Gripsholm était due à l'emploi du soufre de Fahlun, préparé avec les *pyrites* de cette localité.

De même que le soufre, le sélénium peut affecter divers états allotropiques, suivant les circonstances dans lesquelles il est mis en liberté.

Soumis à l'action de la chaleur, il se ramollit d'abord, puis il finit par fondre, en donnant un liquide gris de plomb foncé. Celui-ci versé sur une plaque de porcelaine se fige en une masse à surface brillante et noire, à cassure vitreuse, rouge-rubis par transparence lorsqu'on regarde la lumière à travers un éclat mince.

Abandonné au refroidissement, le sélénium fondu passe successivement par tous les degrés de l'état pâteux et se fige au-dessous de 50°, en donnant du *sélénium vitreux*. Comme pendant ce refroidissement le thermomètre plongé dans la masse n'éprouve aucun arrêt dans sa marche descendante, on est en droit de conclure que la chaleur de fusion ne devient pas apparente, et reste dans le produit solidifié.

Le sélénium vitreux et amorphe fournit une poudre grise laissant une trace rouge sur le papier; il est mauvais conducteur de l'électricité; sa densité est égale à 4,252; il se conserve sans changement à la température ordinaire, mais à partir de 80° il se convertit peu à peu en une masse à *éclat métallique*.

Cette seconde modification est de couleur gris-bleu, à cassure grenue métallique, semblable à celle de la fonte grise; elle est légèrement malléable, meilleure conductrice de la chaleur et de l'électricité que la première; sa densité à 20° est égale à 4,801. La transformation du sélénium vitreux en sélénium métallique est surtout rapide entre 125° et 180°; elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur sensible pouvant élever la température de la masse de 100° à 130°. Le sélénium *cristallisé* qui se sépare d'une solution de séléniure alcalin exposée au contact de l'air offre la même densité (4,786-4,808) et rentre dans la modification métallique.

Les chaleurs spécifiques des deux variétés de sélénium, déterminées à la température ordinaire entre 7° et 20°, ont été trouvées presque identiques et égales à 0,07468 pour le sélénium vitreux, à 0,07446 pour le sélénium métallique.

Entre 20° et 90°, cette égalité ne subsiste plus. On a trouvé 0,07616 pour le sélénium métallique et 0,1036 pour le sélénium vitreux.

Selon Regnault, le sélénium n'offre pas de points de fusion et de solidification déterminables; il se ramollit peu à peu et devient tout à fait fluide au-dessous de 250°. Hittorf a observé sous ce rapport des différences entre le sélénium métallique ou cristallisé et le sélénium vitreux. Le premier fondrait, d'après lui, à 217°, sans préalablement se ramollir, tandis que le second se ramollirait à 40°.

Le sélénium métallique est insoluble dans le sulfure de carbone,

soluble dans le chlorure de sélénium, d'où il se sépare en masses sphériques réunies en grappes.

Le sélénium vitreux est également presque insoluble dans le sulfure de carbone.

Le sélénium précipité à froid par l'acide sulfureux d'une solution d'acide sélénieux, ou obtenu par l'électrolyse de l'acide sélénieux, se sépare en flocons rouge-cramoisi, volumineux et hydratés; une dessiccation à la température ordinaire ou l'action de la chaleur, au-dessous de 80° et en présence de l'eau, les transforme en une poudre dense amorphe, tantôt rouge, tantôt noire, mais semblable au sélénium vitreux par sa densité, 4,259 à 4,265, et par son insolubilité dans le sulfure de carbone.

Ce même sélénium rouge, amorphe et insoluble, obtenu par précipitation, abandonné pendant quelques mois au contact du sulfure de carbone, se convertit en une modification soluble; la poudre de sélénium vitreux ne subit pas cette transformation.

Par l'électrolyse ou par l'oxydation à l'air d'une solution d'acide sélenhydrique on obtient directement la modification soluble. 1000 parties de sulfure de carbone en dissolvent 1 partie à l'ébullition, 0,16 à zéro, en se colorant en rouge ou jaune-rougeâtre. La solution dépose par refroidissement des feuillets minces, transparents, rouges et brillants, ou des grains si foncés qu'ils paraissent opaques et noirs, et ne deviennent transparents et rouges qu'en éclats minces. Par des échauffements vers 100° et des refroidissements successifs de la solution en vase clos, on arrive à obtenir des cristaux ayant 1 millimètre de côté et appartenant au système clinorhombique.

Ces cristaux sont intégralement solubles dans le sulfure de carbone; ils ne perdent cette propriété que lorsqu'on les chauffe au-dessus de 106°, vers 110°; en même temps ils deviennent noirs. Le sélénium ainsi modifié reprend sa solubilité lorsqu'il est fondu et refroidi brusquement.

La densité des cristaux solubles est égale à 4,45-4,51; celle des cristaux modifiés et devenus insolubles est égale à 4,7.

La densité des cristaux insolubles, séparés par oxydation des séléniures alcalins, est égale 4,76-4,788.

Ces derniers paraissent donc identiques avec les cristaux obtenus dans le sulfure de carbone et modifiés par la chaleur.

Le sélénium cristallisé dans le sulfure de carbone, étant chauffé brusquement à 200° dans une étuve, entre en fusion; le liquide refroidi rapidement se fige en une masse vitreuse.

Le sélénium métallique ne change pas dans ces conditions.

Le sélénium bout au rouge sombre et donne une vapeur rouge-brun, *qui offre*, lorsqu'on la surchauffe, un beau spectre d'absorption, avec des

ɔreuses dans le bleu et
te vapeur se condense
arlate ou en gouttes li-
ı la rapidité du refroi-

ɔ de vapeur à 860° est
ɔort à l'air; elle diminue
nesure qu'on augmente
re. A 1450°, elle a été
: à 5,68 par rapport à
rrapport à l'hydrogène.
: soufre, le sélénium
spectres dans des con-
gues. Le spectre pri-
rve dans la flamme du
dans celle du gaz mé-
peur de sélénium.
urs d'onde des milieux
les bandes du spectre
ıt : 587; 579; 565;
527; 516; 505; 495;

: de lignes est formé
s : α 530,7 (très-vive);
22,3 (vive); δ 517,1
4,2 (vive); ζ 509,5,
9,5; θ 484 (fig. 216).
m est un des éléments
s et les moins répan-
art on ne le rencontre
notables. Certains sou-
renferment des traces.
combinaison avec les
compagne les sulfures,
ɔportions si minimes
ifficile de l'extraire di-
ces sources.
ntré dans les mines du
éniures de plomb, de
rgent, de cuivre, en
ɔlées, mais très-petites

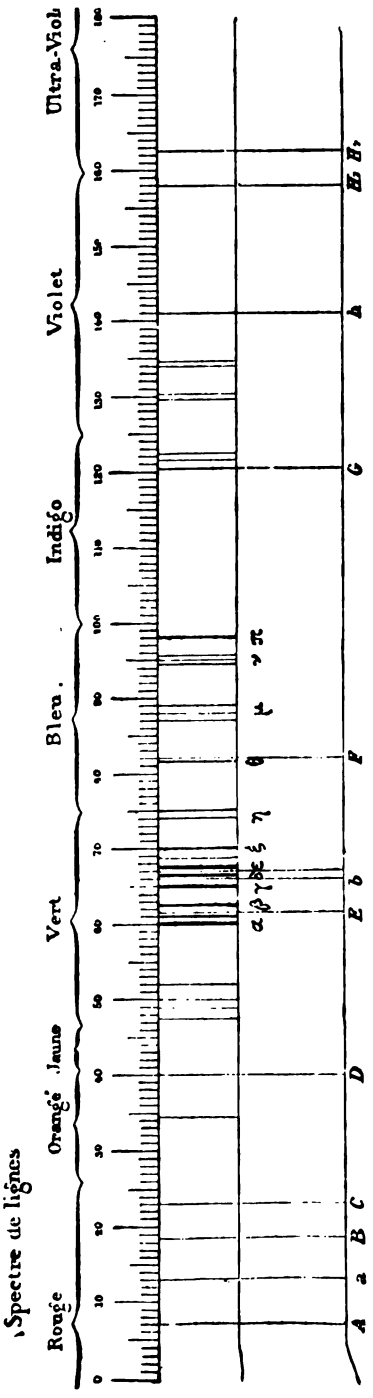



Fig. 216. — Sélénium.

Le sélénium serait donc difficile à reconnaître et à isoler, même pour les besoins restreints des laboratoires (car il n'a pu passer dans le domaine de l'industrie), s'il ne s'accumulait pas dans certains produits secondaires ou certains résidus d'industries où l'on traite par grillage les minerais sélénifères, en vue d'en utiliser le soufre.

C'est ainsi qu'il s'est offert aux investigations de Berzélius.

Le sélénium est entraîné avec les produits du grillage et se dépose peu à peu dans les récipients où circulent et séjournent les vapeurs. De cette manière on arrive à accumuler sans frais, sous un volume restreint, le produit de milliers de quintaux de minerai. C'est dans les poussières du grillage des usines métallurgiques et dans les chambres de plomb de la fabrication de l'acide sulfurique qu'on doit le chercher.

Les méthodes proposées pour extraire le sélénium de ces dépôts sont nombreuses. Nous en indiquerons quelques-unes, choisies parmi les plus simples et les plus faciles à mettre en pratique.

1° On utilise la propriété que possède une solution bouillante et concentrée de sulfite neutre de soude de dissoudre le sélénium avec une couleur noire. Les dépôts sélénifères sont lavés à l'eau et le résidu est épuisé par des solutions bouillantes et saturées de sulfite neutre de soude; on répète l'opération avec de nouveaux dépôts, en employant la même liqueur jusqu'à ce qu'elle soit noire et fortement chargée de sélénium. Il suffit alors d'ajouter à la liqueur filtrée de l'acide chlorhydrique pour précipiter le sélénium.

2° Les solutions de cyanure de potassium dissolvent de même le sélénium à chaud et l'abandonnent après acidification.

3° Les dépôts sélénifères sont bouillis avec une lessive de potasse caustique. Le sélénium se dissout en formant du séléniure de potassium, tandis que le soufre qui l'accompagne passe à l'état de sulfure et d'hyposulfite. Cette solution, abandonnée à l'air, s'oxyde et dépose le sélénium en grains cristallins.

4° On peut aussi mélanger les dépôts lavés et séchés avec du salpêtre et du carbonate de potasse; le tout est projeté dans un creuset chauffé au rouge. Le sélénium se change en séléniate de potasse qu'on enlève par l'eau. La solution est sursaturée d'acide chlorhydrique et concentrée. L'acide sélénique passe alors à l'état d'acide sélénieux, que l'on réduit par une addition suffisante d'acide sulfureux à chaud.

Dans ces divers procédés, le sélénium mis en liberté se sépare en raison de son insolubilité.

*Propriétés chimiques.* — Chauffé dans un courant d'oxygène, le sélénium brûle avec une flamme bleu livide et se convertit en acide sélénieux; l'acide azotique lui fait subir la même transformation. Dans le dard du chalumeau, sur un charbon, la combustion du sélénium déve-

une odeur spéciale de raves pourries, qui n'est due ni à l'acide sélénieux ni aux vapeurs de sélénium.

Le soufre et le sélénium se laissent fondre ensemble en toutes proportions, mais il reste incertain s'ils s'unissent en proportions définies.

Pour le reste, les propriétés chimiques du sélénium sont semblables à celles du soufre; il s'unit au chlore, au brome, à l'iode, au phosphore, à l'arsenic, à l'antimoine, à l'hydrogène et à la plupart des métaux.

Il y a généralement concordance entre les formules des composés sulfurés et celles des composés correspondants du sélénium.

*Équivalent et poids atomique.* — D'après les expériences de Berzélius, 100 parties de sélénium absorbent 179 parties de chlore sec; la masse traitée par l'eau se décompose exactement en acide chlorhydrique et en acide sélénieux. En donnant à ce dernier corps une formule semblable à celle de l'acide sulfureux, on a l'équation

$$[SeCl^4 + H^4O^2 = SeO^2 + 4ClH].$$
$$SeCl^2 + 2HO = SeO^2 + 2ClH.$$

Connaissant la valeur de $Cl = 35,5$, on trouve pour Se le nombre 39,24, et pour Se le nombre 39,62.

M. Sacc, en dosant la quantité de sélénium contenue dans un poids connu d'acide sélénieux, ou la baryte renfermée dans le séléniate de baryte, a trouvé pour l'équivalent les nombres 39,4 et 39,24.

Erdmann et Marchand sont arrivés au nombre 39,4 par la synthèse du séléniure de mercure.

Enfin, M. Dumas, en reprenant les expériences de Berzélius et en déterminant le poids de chlorure de sélénium fourni par une dose connue de sélénium, a trouvé 39,73 pour l'équivalent Se et 79,46 pour le poids atomique Se.

Il est à remarquer que le quotient du poids atomique par la densité du sélénium cristallisé $\frac{79,46}{4,81} = 16,5$ est à peu de chose près égal au quotient du poids atomique du soufre par sa densité $\frac{32}{2} = 16$. Les volumes atomiques des deux éléments sont donc identiques.

Les raisons qui ont amené les chimistes à adopter pour le poids atomique du sélénium un nombre égal à deux fois l'ancien équivalent sont les mêmes que pour l'oxygène et pour le soufre.

*Usages.* — Le sélénium est trop rare pour avoir pu trouver des applications intéressantes, même dans les laboratoires.

*Analyse.* — La présence du sélénium se révèle au chalumeau par l'odeur spéciale de raves pourries qui se développe lorsqu'on chauffe

quelques parcelles de substance sèche sur un charbon. Bouilli avec une lessive de potasse, le sélénium donne une solution rouge qui abandonne du sélénium cristallisé au contact de l'air. Une solution bouillante de cyanure de potassium dissout également ce corps, qui se sépare de nouveau par addition d'un acide.

L'acide azotique oxyde et dissout le sélénium en le convertissant en acide sélénieux. La solution traitée par l'acide sulfureux fournit un précipité rouge de sélénium.

Le sélénium chauffé avec du salpêtre se change en séléniate de potasse dont la solution précipite par le chlorure de baryum, en donnant du séléniate de baryte insoluble dans l'eau. Ce sel bouilli avec l'acide chlorhydrique se dissout avec dégagement de chlore, en se transformant en sélénite de baryte, qui donne du sélénium rouge avec l'acide sulfureux.

L'acide sulfurique concentré dissout le sélénium en se colorant en vert ; l'eau le précipite en entier.

Le sélénium se dose à l'état de liberté ; on l'obtient toujours facilement pur sous cette forme, en le convertissant préalablement en acide sélénieux, au moyen de l'acide nitrique, et en réduisant l'acide sélénieux par de l'acide sulfureux. Si le sélénium est combiné à l'oxygène sous forme d'acide sélénique, il ne peut être mis en évidence par l'acide sulfureux sans une ébullition préalable avec l'acide chlorhydrique, qui le ramène à l'état d'acide sélénieux, avec dégagement de chlore :

$$[SeO^3 + 2ClH = Cl^2 + H^2O + SeO^2].$$
$$SeO^3 + ClH = Cl + HO + SeO^2.$$

### Tellure.

Le tellure (*tellus*, *telluris*, terre) a été découvert en 1782 par Müller de Reichenstein dans des mines d'or de Transylvanie ; il s'y trouve en combinaison avec l'or, l'argent, le cuivre et le plomb.

Müller, ne se fiant pas à sa propre expérience, en envoya un petit échantillon à Bergman, en le priant de décider si c'était ou non de l'antimoine. Celui-ci reconnut la nature spéciale du corps et sa non-identité avec l'antimoine, mais ne put, faute de matière, en poursuivre l'examen. Seize ans après, Klaproth reprit l'étude du nouveau corps simple et en détermina les principaux caractères. Berzélius en fit l'objet d'un travail étendu, et ne laissa que peu de chose à faire à ses successeurs, au point de vue des propriétés physiques et chimiques.

Le tellure est un corps solide, à éclat métallique très-prononcé ; il est *blanc d'argent*, à texture cristalline. La surface du métal fondu dans

lrogène et refroidi lentement présente des végétations penniformes mblées à angle droit.

'après le clivage de masses de tellure fondu et refroidi lentement, la ne est celle du rhomboèdre de l'angle de 86°,57; il est donc isorphe avec l'antimoine, l'arsenic et le bismuth.

l est cassant et facile à pulvériser; sa dureté est supérieure à celle la chaux sulfatée (2,5).

on pouvoir conducteur de la chaleur et de l'électricité est supérieur lui du sélénium, bien que moins prononcé que celui des métaux prement dits.

a densité du tellure est égale à 6,25.

a chaleur spécifique est égale à 0,0475 à 36° (Kopp), et à 0,0474 5° (Regnault).

usible vers 500°, il peut être distillé à une température plus élevée s un courant d'hydrogène. A cet effet, on introduit le corps dans nacelle en porcelaine, placée elle-même dans un tube en porine chauffé au rouge intense et traversé par un courant d'hydro-e. Le tellure vaporisé et entraîné vient se condenser dans les parfroides du tube, en dehors du fourneau, sous forme d'un anneau, petites gouttes et d'aiguilles déliées et brillantes, pointues et élasses.

a vapeur est jaune d'or; elle offre un spectre d'absorption formé de des allant du jaune au violet, moins réfrangibles, en général, que les du soufre et du sélénium.

ans le tube à gaînes chauffé au rouge ou dans le noyau vert de la nme de l'hydrogène mélangée de vapeurs de tellure, on obtient un ctre primaire de bandes dont les longueurs d'onde moyennes sont :

$$\underbrace{625 - 615 - 605 - 594 - 584 - 573 - 566 - 556}_{\text{Maximum de lumière.}}$$

$$547 - 541 - 534 - \underbrace{528 - 522 - 516}_{\text{Minimum de lumière.}} - 507 - 502.$$

De fortes étincelles éclatant dans la vapeur de tellure donnent un ctre secondaire dont les principales raies ont pour longueurs d'onde : α 643,7 (vive); β 597,3 (vive); γ 593,5; δ 575,5 (vive); ε 570,7 ve); ζ 564,7 (vive); η 544,7; θ 521,7 (fig. 217).

| | | | |
|---|---|---|---|
| La densité de vapeur à 1390° | est 9,00 | } | par rapport à l'air. |
| — à 1439° | est 9,08 | } | |
| — | 130 | | par rapport à l'hydrogène |

On n'a pas observé de modifications allotropiques analogues à celles du soufre et du sélénium.

*État naturel.* — Le tellure est un des éléments les moins abondants; on le rencontre à l'état natif et sous forme de tellurures de bismuth, de plomb, d'or, d'argent, d'antimoine et de nickel en Hongrie (Schemnitz), de tellurure de bismuth en Transylvanie (Nagiaz), de tellurures d'or, de plomb, d'argent associés à des sulfures d'argent, d'antimoine, de plomb. Le minerai feuilleté contient 20 pour 100 de tellurure d'or mêlé de sulfures de plomb et d'antimoine. Les tellurures ont été rencontrés dans la Virginie, à Savodinskoï (Altaï), en Californie (Calaveras) et à Kara-Hissoer (Asie Mineure).

*Préparation.* — Les minerais tellurifères de Nagiaz peuvent être traités de la manière suivante. On les pulvérise et on les épuise à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique bouillant. Le résidu insoluble est bouilli avec de l'eau régale, et la solution est évaporée. On reprend par l'eau et on filtre. L'or est séparé par une addition convenable de sulfate ferreux, et le tellure est précipité de la liqueur filtrée par une lame de zinc. La masse noirâtre ainsi obtenue est calcinée au rouge sombre pour volatiliser le chlorure de zinc, lavée à l'eau et à l'acide sulfurique concentré et chaud pour dissoudre l'argent. On transforme enfin le tellure en acide tellureux au moyen de l'acide nitrique, et on le précipite par de l'acide sulfureux dans une liqueur acide et concentrée, après avoir expulsé tout l'acide nitrique.

On peut aussi chauffer le tellurure d'argent dans un courant de chlore, qui transforme le tellure en perchlorure volatil; celui-ci est ramené à l'état d'acide tellureux par l'acide chlorhydrique et l'on réduit par l'acide sulfureux.

Généralement le tellure précipité contient du sélénium, surtout dans les premières portions. Un moyen commode de l'en débarrasser consiste à chauffer pendant huit à dix heures avec une solution de cyanure de potassium, qui dissout tout le soufre et le sélénium avec un peu de tellure.

Le tellurure de bismuth chauffé au rouge avec de la potasse d'Amérique et de l'huile donne un mélange de tellurure et de tellurite de potasse, qui se dissout dans l'eau avec une couleur rouge. La solution exposée à l'air s'oxyde et dépose son tellure sous forme de paillettes métalliques que l'on purifie par le cyanure de potassium. Lorsqu'on étend d'eau les solutions colorées de tellure dans les alcalis, le métal se précipite par suite de la réaction du tellurure sur le tellurite :

$$[2\,(\mathrm{TeK^2}) + \mathrm{TeO^2K^2O} + 3\,\mathrm{H^2O} = 3\,\mathrm{Te} + 3\,(\mathrm{K^2O}\,.\,\mathrm{H^2O})].$$
$$2\,(\mathrm{TeK}) + \mathrm{TeO^2KO} + 3\,\mathrm{HO} = 3\,\mathrm{Te} + 3\,(\mathrm{KOHO}).$$

*ités chimiques.* — Le tel-
ombustible et brûle dans
avec une flamme bleue
e vert, en émettant des
'acide tellureux. L'odeur
pourries qui accompagne
a combustion du tellure
neau est due à la pré-
sélénium. Le tellure pur
une odeur acide spéciale.
ılorhydrique est sans ac-
ui.

sulfurique concentré le
vec une coloration rouge,
ı reprécipite l'élément in-
aud, il se dégage de l'a-
reux avec formation d'a-
ureux; l'acide nitrique
ellure et donne de l'acide
l'eau régale se comporte
mais il se forme en même
peu d'acide tellurique.
c du salpêtre, le tellure se
tellurate. Avec la potasse
onate de potasse à chaud
t un mélange de tellurure
de tellurite. Le cyanure
um en solution aqueuse
c le tellure n'en dissout
eu, tandis qu'il enlève le

lances de combinaison du
rapprochent du soufre et
ım. Il s'unit facilement
x, au chlore, au brome, à
ırsenic, à l'antimoine, au
, au soufre. Il s'unit indi-
à l'hydrogène et donne
é analogue à l'acide sélen-
ou à l'acide sulfhydrique.
*lent. poids atomique.* —
formant avec *l'oxygène*

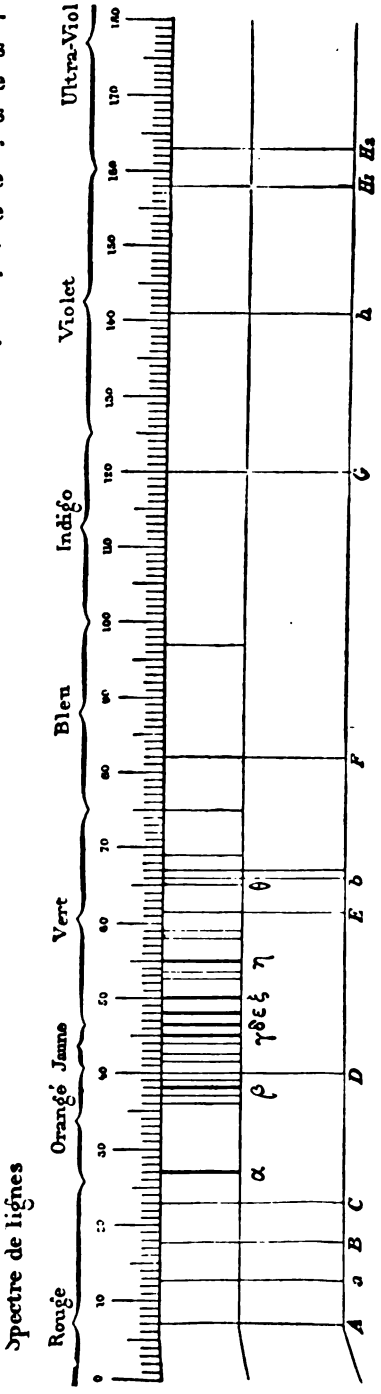



Fig. 217. — Tellure.

deux composés dont les doses d'oxygène, pour une même quant tellure, sont entre elles comme 2 est à 3, il y a lieu d'admettre ces deux acides les formules ($\text{Te}\,\Theta^2$) $TeO^2$ et ($\text{Te}\,\Theta^3$) $TeO^3$; leur cité de saturation correspond à celles des acides sulfureux, sélé sulfurique et sélénique.

En déterminant le poids d'acide tellureux $\text{Te}\,\Theta^2$ formé par l'oxyd au moyen de l'acide nitrique, d'un poids connu de tellure, Berzé trouvé pour le poids équivalent du tellure 64,01, d'où $\text{Te} = 128$,

M. Dumas admet pour l'équivalent du tellure le nombre 64,5 conséquent pour le poids atomique 129 au lieu de 128. Le v atomique du tellure est un peu plus élevé que celui du soufre sélénium.

*Analyse.* — Le tellure chauffé au chalumeau sur le charbon, d flamme d'oxydation, donne un enduit blanc qui disparaît da flamme réductrice en la colorant en vert. Chauffé dans un tube aux deux bouts, il fournit un sublimé blanc d'acide tellureux fusil gouttelettes transparentes. L'acide sulfurique concentré le dissout une couleur rouge.

Porté sur un fil d'amiante dans la partie réductrice d'un bec Bu il donne, contre les parois froides d'une capsule en porcelaine re d'eau et placée immédiatement au-dessus, un enduit noir solut rouge dans l'acide sulfurique concentré.

Sa transformation facile en acide tellureux et les caractères de c nier corps (voir *Acide tellureux*) permettent de le distinguer des a éléments.

*Usages.* — Nuls.

# CHAPITRE IV

## QUATRIÈME FAMILLE

### OTE — AIR ATMOSPHÉRIQUE — PHOSPHORE — ARSENIC — ANTIMOINE — BISMUTH

---

#### Azote ou nitrogène.

Le premier de ces deux noms, donné par Lavoisier, a prévalu en nce ; il dérive de α, privatif, et ζωή, vie. Le corps auquel il se rapte est, en effet, incompatible avec la vie ; les animaux y périssent hyxiés. Le mot *nitrogène*, générateur du nitre ou du salpêtre, raple la présence de ce gaz dans le nitre. L'azote fut isolé et étudié bien nt qu'on n'eût reconnu sa nature élémentaire. En 1669, Mayow faibrûler des corps combustibles organiques, des corps gras, dans une osphère confinée et abandonnait au-dessus de l'eau l'air vicié et deu impropre à la combustion ; il constata qu'une partie de cet air é disparaît ainsi en se dissolvant, et qu'il reste un gaz insoluble dans u, un peu plus léger que l'air et impropre à entretenir la combus-. Hawksbee isolait également l'azote, en 1710, par l'action des mét combustibles portés à l'incandescence. Rutherford distingua le mier l'azote comme gaz spécial, en 1772.

Étudié par Lavoisier, Priestley, Schéele, Fourcroy et Chaptal, l'azote ut différents noms : air phlogistiqué, air vicié, air méphitique, alcaène, nitrogène, mofette atmosphérique, azote ; il fut quelquefois condu avec l'acide carbonique.

*Propriétés physiques.* — L'azote a éte liquéfié pour la première fois rs la fin de l'année 1878 ; jusqu'à cette époque il était rangé dans la asse des gaz permanents. Il est incolore, inodore, sans saveur ; sa denté, par rapport à l'air, est égale à 0,972.

Sa densité par rapport à l'hydrogène est égale à 14.

Un litre de gaz azote à zéro et 760 millimètres de pression pèse ',263. L'indice de réfraction du gaz azote est égal à 1,000507.

Sa chaleur spécifique en volume est égale à 0,2370.

L'azote est peu soluble dans l'eau et l'alcool. Ses coefficients de solubilité à différentes températures sont notablement moindres que ceux de l'oxygène.

TABLEAU DES COEFFICIENTS DE SOLUBILITÉ DE L'AZOTE DANS L'EAU ET L'ALCOOL, A DIVERSES TEMPÉRATURES, D'APRÈS BUNSEN.

| Température. | Eau. | Alcool. |
|---|---|---|
| 0°. . . . . | 0,02035 | 0,12634 |
| 2°. . . . . | 0,01932 | 0,12553 |
| 4°. . . . . | 0,01838 | 0,12476 |
| 6°. . . . . | 0,01752 | 0,12405 |
| 8°. . . . . | 0,01675 | 0,12338 |
| 10°. . . . . | 0,01607 | 0,12276 |
| 12°. . . . . | 0,01549 | 0,12219 |
| 14°. . . . . | 0,01500 | 0,12166 |
| 16°. . . . . | 0,01458 | 0,12119 |
| 18°. . . . . | 0,01426 | 0,12076 |
| 20°. . . . . | 0,01403 | 0,12038 |

Dans le tube de Plücker, avec la bobine sans condensateur, l'azote fournit un beau spectre primaire cannelé, formé de bandes. L'air sec et l'ammoniaque sèche donnent le même spectre primaire. Avec la machine de Holtz ou la bobine munie d'un condensateur, on obtient un spectre secondaire de lignes.

Voici les longueurs d'onde des raies les plus caractéristiques :

660,2 ; 648,0 ; α 594,3 (vive) ; β 567,8 (très-vive) ; 553 ; γ 549,5 (vive) ; 504,5 ; 502,5 (vive) ; δ 500,3 (double, très-vive) ; 480,2 ; 478,8 ; 477,9 ; ε 464,4 ; 463,0 (vive) ; 462,1 ; 461,3 ; 460,7 ; ξ 444,7 ; 404,0 ; 399,5 (diffuse) (fig. 218).

*État naturel.* — L'azote libre forme environ les quatre cinquièmes du volume de l'air atmosphérique. Celui-ci renferme, en outre, de très-petites quantités d'ammoniaque, composé d'azote et d'hydrogène. Les principes constitutifs des êtres organisés et vivants comptent pour la plupart l'azote comme élément essentiel. Enfin, les azotates de chaux, de potasse, de soude, d'ammoniaque, dont on observe la présence et la formation dans certaines localités, représentent aussi des matières premières relativement abondantes et riches en azote combiné à l'oxygène.

*Préparation.* — Rien n'est plus aisé que d'isoler l'azote de l'air atmosphérique. Parmi les nombreuses substances susceptibles d'absorber et de fixer l'oxygène, sans toucher à l'azote, on n'a que l'embarras du choix. Tels sont les solutions des sulfures alcalins, la tournure de cuivre arrosée d'ammoniaque ou d'acide sulfurique, le pyrogallate de soude ou de potasse, l'hydrosulfite de soude, une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, le phosphore humide. Ces réactifs absorbent l'oxygène à froid. On se sert aussi avec avantage de tournure de cuivre portée au rouge sombre. A cet effet, la tournure de cuivre, bien décapée, est i

dans un tube en verre peu
le 60 à 80 centimètres de
de 1 à 1,5 centimètre de
, placé sur une grille à
l'une des extrémités on
un tube de dégagement,
st mis en communication
gazomètre plein d'air.
gle la vitesse d'écoulement
à une bulle par seconde,
ère à permettre au cuivre
er la totalité de l'oxygène;
carbonique et les vapeurs
t été préalablement élimi-
le passage du gaz à travers
s en U remplis de pierre
bibée de potasse et d'acide
ne concentré. Au lieu d'un
verre, on peut faire usage
e en cuivre rouge à parois
, rempli de tournure de
Les deux extrémités sont
par des bouchons creux en
rodés, auxquels sont fixés
s creux d'un diamètre de
illimètres. Ces tubes, ser-
l'arrivée et à la sortie du
ent, à quelques centimètres
hon, une anse en forme d'U
peut immerger dans l'eau
le manière à absorber la
transmise au métal par con-
té.
mbustion vive du phos-
nne un moyen rapide pour
de l'azote impur, mais qui
être recommandé pour des
ces de précision. Un mor-
phosphore bien essuyé et
ment gros est placé dans
ule flottante sur une plaque
à la surface de la cuve à

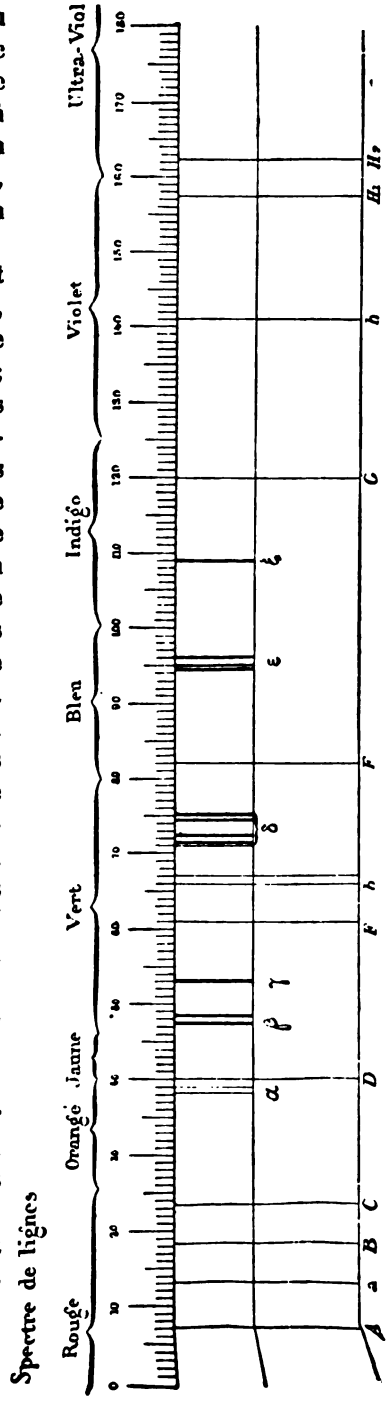



Fig. 218. — Azote.

eau ; après avoir enflammé le phosphore, on recouvre la capsule avec une cloche remplie d'air et dont les bords plongent dans l'eau. Lorsque la combustion est achevée, on abandonne le gaz jusqu'à ce que les fumées blanches d'acide phosphorique aient disparu en se dissolvant; au moyen de quelques bulles de chlore, qui forme du chlorure de phosphore absorbable par l'eau, on enlève les vapeurs de phosphore; enfin le chlore en excès est éliminé par la potasse.

Une solution moyennement concentrée d'azotite d'ammoniaque fournit, lorsqu'on la chauffe, un dégagement abondant d'azote pur. Ce sel contient, en effet, des proportions d'azote, d'hydrogène et d'oxygène telles, qu'il peut se résoudre uniquement en eau et azote :

$$[AzO^2AzH^4 = Az^2 + H^4O^2].$$
$$AzO^5AzH^5HO = Az^2 + 4HO.$$

Il suffit d'introduire la solution d'azotite d'ammoniaque dans un ballon ou dans un matras muni d'un tube de dégagement et de chauffer doucement pour provoquer la réaction. L'azotite d'ammoniaque est avantageusement remplacé par un mélange de solutions moyennement concentrées d'azotite de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque :

$$[AzO^2K + ClAzH^4 = Az^2 + H^4O^2 + ClK].$$
$$AzO^5KO + ClAzH^4 = Az^2 + 4HO + ClK.$$

Le chlore décompose l'ammoniaque en s'emparant de son hydrogène et en mettant l'azote en liberté :

$$4AzH^3 + 3Cl = 3(ClH . AzH^3) + Az.$$

Tant que l'ammoniaque est en excès, le chlorhydrate d'ammoniaque et l'azote sont les seuls produits de la réaction. S'il y a plus de chlore que n'en exige l'équation précédente, celui-ci porte son action sur le chlorhydrate d'ammoniaque et l'on voit se former du chlorure d'azote, corps détonant dont il est important d'éviter la production. La réaction du chlore sur l'ammoniaque peut servir à la préparation du gaz azote. L'ammoniaque caustique est versée dans un flacon à trois tubulures, muni d'un tube de dégagement, d'un tube de sûreté droit et d'un tube abducteur communiquant avec un appareil à chlore. A mesure que ce dernier corps arrive et se dissout dans la solution ammoniacale, l'azote se dégage avec effervescence ; on arrête le courant de chlore dès que l'ammoniaque tend à disparaître.

La décomposition de l'ammoniaque caustique par l'eau de chlore n'est pas tout à fait immédiate. En employant des solutions étendues, on remarque un vif dégagement d'azote au moment du mélange ; le phé-

nomène se ralentit au bout d'un instant et continue pendant près d'une demi-heure. Il est très-probable que, dans ce cas, il se forme de l'hypochlorite d'ammoniaque, dont la décomposition se complète lentement à la température ordinaire :

$$[Cl^2 + 2(AzH^3) + H^2O = ClAzH^4 + ClAzH^4O].$$
$$[3(ClAzH^4O) + 2AzH^3 = 3ClAzH^4 + 2Az + 3H^2O].$$

$$Cl^2 + 2AzH^3 + 2HO = ClAzH^4 + ClOAzH^4O.$$
$$3(ClOAzH^4O) + 2AzH^3 = 3ClAzH^4 + 2Az + 6HO.$$

*Propriétés chimiques.* — L'azote a peu de tendances à s'unir aux autres corps, simples ou composés; c'est un élément peu actif et doué d'une inertie très-prononcée. Il n'agit à froid sur aucune substance; à des températures élevées, il s'unit directement avec quelques éléments.

Les expériences de MM. Deville et Wœhler ont démontré qu'au rouge le bore, le silicium, le titane, le tungstène et le tantale s'unissent directement à l'azote; celles de Briegleb et Geuther (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 241) et de Roscoe établissent le même fait pour le magnésium, l'aluminium, le chrome, le fer et le vanadium.

On admettait généralement, d'après Schoenbein, que l'azote s'unit à froid à l'ozone, en présence des alcalis, pour former des composés nitreux. M. Berthelot (*Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XII, p. 441) est arrivé à un résultat négatif, et a démontré que l'expérience de Schoenbein (*Denkschriff über das Ozon*, p. 16; Bâle, 1849) renferme des causes d'erreur qui ont pu amener le chimiste de Bâle à une conclusion inexacte. Celui-ci s'est, en effet, servi d'air ozonisé préparé au moyen du phosphore, ainsi que d'eau de chaux. Or l'oxydation lente du phosphore produit directement des composés nitreux, et l'eau de chaux contient généralement des doses notables de nitrate de chaux. Avec l'ozone obtenu par l'effluve et l'oxygène pur ou avec l'air ozonisé par le phosphore, mais débarrassé par un long repos des composés nitreux qui prennent naissance au contact du phosphore, en remplaçant en outre l'eau de chaux ordinaire par de l'eau de baryte pure, on ne constate plus aucun indice de combinaison directe avec l'azote.

L'azote s'unit à l'oxygène pour former des composés nitreux; voici dans quelles circonstances :

Cavendish observa le premier la combinaison de l'azote avec l'oxygène sous l'influence de l'étincelle électrique. Si l'on prend soin d'absorber par la potasse les composés nitreux au fur et à mesure de leur production, on arrive facilement, avec un mélange contenant une quantité convenable d'oxygène et d'azote, à faire disparaître tout l'azote. C'est sur le trajet même des étincelles, et à la faveur de la haute tempé-

rature qu'elles développent, que les composés nitreux prennent naissance. Dans aucune expérience faite par influence avec la machine de Holtz, M. Berthelot n'a pu constater la moindre trace de produits de ce genre, en opérant avec l'azote et l'oxygène secs ou humides. Avec l'effluve des appareils de Ruhmkorff on n'obtient de résultats positifs que sous les plus fortes tensions.

La combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène entraîne la combustion de l'azote contenu dans ce mélange, pourvu que la température s'élève assez haut. La dose d'acides nitreux et nitrique formés est d'autant plus grande que la chaleur développée pendant la combustion est plus intense. Ainsi, en faisant brûler un jet d'hydrogène dans de l'air, on n'obtient que des quantités minimes d'acides oxygénés de l'azote; si l'on remplace peu à peu l'air par de l'oxygène, la flamme devient de plus en plus chaude, et en même temps la production des gaz nitreux augmente au point de devenir sensible à l'œil par la coloration rouge que prend l'atmosphère du ballon. Nous avons vu plus haut que la combustion lente du phosphore entraîne la formation d'acide nitreux. Il en est de même d'autres combustions lentes, telles que celle de la vapeur d'éther mélangée d'air au contact d'une spirale de platine chaude.

Dans certaines conditions, l'azote semble pouvoir s'unir au carbone pour former le cyanogène. En réalité, le carbone pur ne s'unit à l'azote à aucune température; il n'en est pas de même des mélanges de carbone et de carbonate de potasse ou de baryte chauffés au rouge vif; ils absorbent l'azote libre et donnent des cyanures.

L'ammoniaque agit également sur le carbone incandescent pour former du cyanhydrate d'ammoniaque. Ainsi, d'une manière générale, l'union de l'azote et du carbone exige pour s'accomplir la présence d'un troisième corps avec lequel le cyanogène puisse se combiner.

L'expérience suivante de M. Berthelot peut rendre compte du mécanisme de la production des cyanures.

Un mélange d'acétylène et d'azote donne de l'acide cyanhydrique sous l'influence d'une série d'étincelles d'induction :

$$[C^2H^2 + Az^2 = 2(C\,Az\,H)].$$
$$C^4H^2 + Az^2 = 2\,C^2\,Az\,H.$$

On réussit le mieux en employant un mélange de 10 volumes d'acétylène, $14^v,5$ d'azote et $75^v,5$ d'hydrogène. Au bout d'une heure et demie, avec 160 centimètres cubes, M. Berthelot a obtenu 8 centimètres cubes d'acide cyanhydrique. La présence de l'hydrogène a pour but d'éviter la décomposition partielle de l'acétylène en carbone et hydrogène sous l'influence des décharges d'induction. La production d'acide cyanhydrique *est limitée* par un phénomène inverse; de sorte qu'entre l'acétylène,

ıe, l'azote et l'acide cyanhydrique, il s'établit un équilibre, vec les proportions, et qui détermine la formation de celui de gaz qui manque ou se trouve en proportions insuffisantes dans e.

.helot pense que dans la synthèse du cyanure de potassium ›n de l'azote sur le charbon additionné d'un carbonate alcalin e d'abord de l'acétylure de potassium ou de baryum $C^2K^2$ ou rps analogues à l'acétylène et susceptibles comme lui de fixer ur fournir les cyanures, c'est-à-dire des composés du même l'acide cyanhydrique.

›enbein admet que, dans certaines circonstances, l'azote est e de s'unir à l'eau pour former de l'azotite d'ammoniaque. tion serait l'inverse de celle qui nous a servi plus haut à pré- ›te :

$$[Az^2 + H^4 O^2 = Az O^2 Az H^4].$$
$$Az^2 + 4HO = Az O^5 Az H^3. HO.$$

ıomène se produirait notamment dans les combustions lentes .ore, de l'éther, etc.

helot a également constaté que l'azote absolument pur et l'eau s l'appareil à effluve, entre deux tubes concentriques, et sou- nt 8 à 10 heures à l'effluve d'une très-puissante bobine Ruhm- ·nissent de l'azotate d'ammoniaque.

et l'hydrogène s'unissent sous l'influence de l'étincelle élec- ais on n'obtient ainsi que des traces d'ammoniaque. Le phé- st, en effet, limité par une action inverse qui détermine la tion de l'ammoniaque en ses éléments, pour peu que sa ten- ›nsible. Berthollet fils avait déjà observé que le gaz ammoniac ›ndant un très-long temps par une série d'étincelles, tout en ›ensiblement de volume, ce qui indique une décomposition ›mplète, conserve la propriété de fumer légèrement au contact chlorhydrique.

à M. Berthelot de curieuses observations sur l'absorption de : certaines matières organiques sous l'influence de l'effluve. ›sorption s'opère également sous l'influence des deux élec- .le a lieu tout aussi nettement avec les tensions les plus fai- dans un temps d'autant plus long que la tension électrique re.

›sorption et cette fixation de l'azote sont surtout abondantes avec ›t la dextrine; moindres avec l'éther et la benzine. Avec le pa- › produit des composés azotés insolubles, peu colorés, qui ›s sur la fibre ligneuse, et des corps azotés solubles dans l'eau

et presque incolores, qui se condensent sur l'armature de platine de l'appareil à effluve (fig. 219).

L'expérience est très-nette avec la benzine. 1 gramme de ce corps absorbe en quelques heures 4 à 5 centimètres cubes d'azote. La réaction s'opère principalement entre l'azote et la benzine en vapeur. Elle donne un composé qui se rassemble sous forme de résine solide à la surface des tubes de verre à travers lesquels la décharge s'effectue. Ce composé, chauffé fortement, se décompose avec dégagement d'ammoniaque. L'essence de térébenthine, le gaz des marais se comportent de même. L'acétylène et l'azote ne s'unissent pas sous l'influence de l'effluve pour donner de l'acide cyanhydrique, comme cela a lieu sous l'influence de l'étincelle. Le papier blanc à filtrer, légèrement humecté, mis en présence de l'azote pur et soumis à l'action de l'effluve, en absorbe dans l'espace de huit à dix heures de notables quantités.

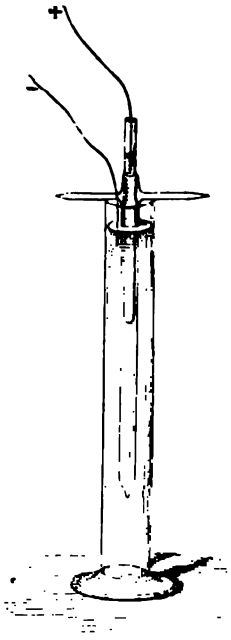


Fig. 219. — Appareil à effluve.

D'après M. Berthelot, une différence de potentiel ou de tension électrique, telle que celle qui existe entre le sol et une couche d'air située à deux mètres au-dessus, suffit pour provoquer la fixation de l'azote sur le papier et la dextrine (Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. X, p. 51 à 63.)

Ces derniers composés renferment de telles doses d'azote qu'ils fournissent de l'ammoniaque libre, bleuissant le tournesol, par la seule action de la chaleur, sans addition de chaux sodée.

Des essais exécutés avec une pile de cinq éléments Léclanché, sans fermer le circuit et dans des conditions telles que tout se réduisait à l'établissement d'une différence de potentiel entre les deux armatures, ont également donné des résultats positifs, en ce qui touche la fixation de l'azote sur le papier et la dextrine. Sur la moitié de la surface extérieure d'un grand cylindre de verre mince A, terminé par une calotte sphérique (fig. 220), on couche une feuille de papier Berzélius, pesée et mouillée avec de l'eau pure ; l'autre moitié est enduite avec une solution sirupeuse de dextrine ; la surface interne est recouverte d'une feuille d'étain. Le cylindre A est posé sur une plaque de verre enduite de gomme laque. On recouvre avec un second cylindre de verre mince B concentrique, aussi rapproché que possible, dont la surface intérieure est libre et la surface externe revêtue d'une feuille d'étain. Tout le

st disposé sous une cloche C, et les deux feuilles d'étain sont communication avec les deux pôles d'une pile de Léclanché. ositif aboutit à l'ar- ıterne de la cloche A. :onditions on constate e quelques mois (sept ɜ fixation sensible d'a- à 1,8 pour 1000). les circonstances ana- I. Berthelot a observé naison de l'azote et de ɜne en faible proportion nation d'ammoniaque. s. — L'azote libre et 'a reçu que des applica- ırdre secondaire. Dans ratoires, on l'emploie

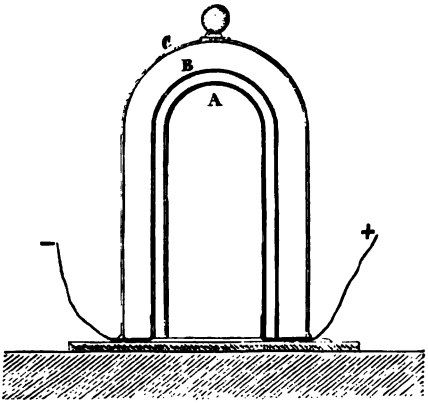


Fig. 220. — Appareil Berthelot pour combiner l'azote avec le papier ou la dextrine.

'ois pour mettre certains corps à l'abri de l'air et de l'oxygène. nature, il joue vis-à-vis de l'oxygène le rôle de modérateur. En le son inertie, on ne peut lui assigner de fonctions dérivant tivité chimique, et pour le moment, malgré les intéressantes ions de M. Berthelot, on ne saurait dire si la faculté qu'il pos- se fixer aux matières organiques, sous l'influence de l'électri- ıosphérique, doit être invoquée sérieusement dans la chimie ue des végétaux. Les expériences de M. Boussingault prouvent, 'aire, que l'azote n'est pas absorbé par les plantes.

*ıalent, poids atomique.* — L'équivalent de l'azote se déduit de araison entre la densité de ce gaz et celle de l'oxygène ou de ène.

, en prenant pour le protoxyde d'azote la formule $Az^2O$ qui rap- 'il est formé de 2 volumes d'azote et de 1 volume d'oxygène, on : les poids atomiques de l'azote et de l'oxygène sont entre eux les densités de ces deux corps. En adoptant les nombres de mas et Boussingault pour les densités, on a

$$= \frac{0,9714}{1,1056} \quad \text{et pour } O = 16 \quad Az = \frac{0,9714 \times 16}{1,1056} = 14,057.$$

ème pour l'ammoniaque, formée de 1 volume d'azote et de 3 vo- l'hydrogène, ayant pour formule $AzH^3$, les poids atomiques des z sont entre eux comme leurs densités :

$$\frac{z}{[} = \frac{0,9714}{0,06926} \quad \text{et pour } H = 1 \quad Az = \frac{0,9714}{0,06926} = 14,025.$$

Marignac a déterminé l'équivalent de l'azote par pesées, en suivant trois méthodes distinctes :

1° On cherche le poids de nitrate d'argent neutre et anhydre fourni par un poids connu d'argent. La formule admise pour le nitrate d'argent étant $Az\theta^3Ag$ ou $AzO^5AgO$, si l'on connaît la valeur de Ag et de θ ou de O, on arrivera facilement par une double soustraction à celle de Az. La valeur moyenne trouvée pour $AzO^5AgO$ ou $Az\theta^3Ag$ étant de 169,9745, on a

$$Az = 169{,}9745 - [6 \times 8 \text{ ou } 3 \times 16] - 107{,}97 = 14{,}0045.$$

On voit que la valeur de Az dépend de celle de Ag.

2° On cherche les quantités relatives de chlorure de potassium et de nitrate d'argent qui se décomposent réciproquement. L'équivalent du chlorure de potassium étant connu, on en déduit celui du nitrate d'argent et partant celui de l'azote. Marignac a trouvé en moyenne, par cette voie,

$$AzO^5AgO \quad \text{ou} \quad Az\theta^3Ag = 170{,}0303, \quad \text{d'où} \quad Az = 14{,}06.$$

3° On dissout dans l'acide nitrique un poids connu d'argent, et l'on cherche le poids de sel ammoniac $ClHAzH^3$ nécessaire pour précipiter exactement l'argent. Cette détermination donne l'équivalent du sel ammoniac ; la moyenne trouvée est 53,5 :

$$Az = 53{,}5 - 35{,}5 - 4 = 14.$$

Les expériences de M. Stas, faites par des méthodes analogues, conduisent au nombre 14,041. Pour les besoins de la pratique courante des analyses, le nombre rond 14 est suffisamment exact.

L'équivalent et le poids atomique de l'azote sont égaux.

*Analyse.* — L'azote gazeux se reconnaît à ses propriétés négatives. Étant inabsorbable par le phosphore ou l'acide pyrogallique en solution alcaline, ainsi que par les alcalis, incombustible et non comburant, il reste toujours comme résidu lorsque l'on a successivement éliminé les gaz combustibles par la détonation dans l'eudiomètre avec un excès d'oxygène et absorbé l'acide carbonique et l'excès d'oxygène par les réactifs convenables (potasse, phosphore). Un semblable résidu est incolore, inodore, éteint immédiatement une bougie en combustion et ne trouble pas l'eau de chaux.

Le seul caractère positif qu'il soit facile de mettre en évidence est le suivant : Le gaz additionné d'oxygène et séché est introduit dans une éprouvette sur le mercure, et l'on fait éclater dans l'intérieur du mélange les étincelles d'une forte machine de Ruhmkorff, en employant le

dispositif de M. Berthelot (fig. 221). On voit au bout de deux ou trois charges le tube se remplir de vapeurs nitreuses. Il ne faut pas oublier certaines vapeurs ou certains gaz azotés peuvent donner des résultats analogues, mais ces gaz sont absorbables par la potasse (cyanogène)

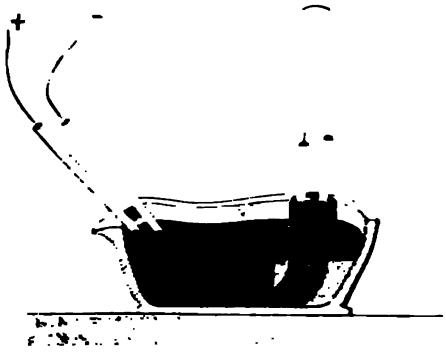



Fig. 221. — Appareil Berthelot pour l'étincelle.

par l'eau (ammoniaque) ou par l'alcool (cyanures des radicaux alcooliques en vapeur). Le bioxyde d'azote est absorbable par le sulfate ferreux en solution et se distingue par là facilement de l'azote. Quant au protoxyde d'azote, il peut créer quelques difficultés s'il est mélangé à l'azote; le meilleur moyen de le séparer consiste à utiliser sa solubilité dans l'eau, qui est à peu près égale à celle de l'acide carbonique.

### Air atmosphérique.

On s'est fait à diverses époques des idées très-variées sur la nature de l'air, jusqu'au moment où les travaux de Mayow, Rutherford, Schée e, Priestley et Lavoisier en établirent la véritable constitution.

Pour Aristote et ses disciples l'air était un élément comme l'eau, le feu et la terre. On admettait la possibilité d'une transformation de l'un de ces éléments dans l'autre.

Ainsi, d'après Pline, l'eau des nuages se forme par condensation de l'air : *Non negaverim nubes liquore egresso in sublime, aut ex aere coacto in liquorem gigni;* et ailleurs : *Aer deviatur nubibus.*

Paracelse croyait que l'air se forme par une combinaison de l'eau avec le feu. Cette opinion fut combattue par Van Helmont, qui montra que la compression la plus énergique ne peut provoquer la condensation de l'air en eau.

Jean Rey, qui dès 1630 avait observé que les métaux chauffés au contact de l'air augmentent de poids, pensait qu'ils devaient cette augmen-

tation à la fixation d'une certaine quantité d'air lors de leur pas l'état de chaux; mais, pour lui, l'air agissait dans ce cas comm corps unique. Cependant, dès le milieu du dix-septième siècle, c servait certains faits tendant à établir que l'air renferme un pr actif dans la combustion et la respiration à côté d'un principe i Mayow, en 1669, dans son *Tractatus quinque medico-physici*, ex nettement l'idée de la présence dans l'air de particules nitro-aéri d'un *spiritus nitro-aerei igneique natura*, qui intervient dans l duction du salpêtre, se fixe aux métaux et augmente leur poids p leur transformation en chaux, est nécessaire à la combustion et à piration. Il fait observer que le volume de l'air diminue par le fai respiration et de la combustion en vase clos, et que le résidu aér dans les deux cas devenu impropre à la respiration et à la combu d'où il conclut que la totalité de l'air n'intervient pas dans ce phénomènes.

Ces observations et ces déductions si rationnelles et si près vérité furent longtemps méconnues, et ce n'est qu'un siècle e plus tard que les recherches de Priestley, de Schéele et de Lav recherches dont nous avons parlé à propos de l'azote et de l'ox établirent la vraie nature de l'air.

*Composition de l'air.* — Abstraction faite de 4 à 5 millièr substances étrangères gazeuses, presque exclusivement formées peur aqueuse et d'acide carbonique, l'air est un mélange homo de composition constante des deux gaz élémentaires que nous avo étudiés : l'azote et l'oxygène.

COMPOSITION EN VOLUMES.

| | |
|---|---|
| Oxygène | 20,93 |
| Azote | 79,07 |

COMPOSITION EN POIDS.

| | |
|---|---|
| Oxygène | 23 |
| Azote | 77 |

Lavoisier établit le premier cette composition d'une manière a mative. Dans l'expérience décrite à propos de l'oxygène, il arriv d'azote et 1/6 d'oxygène. Des expériences plus précises, faites des méthodes que nous décrirons tout à l'heure, conduisirent au tats définitifs qui précèdent.

Dire que l'air est un mélange, c'est exprimer implicitement qu ses propriétés physiques et autres se déduisent naturellement d de ses parties constituantes ; c'est en effet ce que l'on constate s ception. Nous nous contenterons de quelques exemples.

*ısité.* — La densité de l'air a été prise comme unité ou comme de comparaison pour les densités des gaz. En ajoutant à la densité ıygène 1,10563 multipliée par $\frac{20,93}{100}$, la densité de l'azote 0,972 pliée par $\frac{79,07}{100}$, la somme doit être égale à 1. Tout calcul fait, on e 0,9999687.

*lice de réfraction.* — La moyenne des indices de réfraction de ıène et de l'azote déduite de la composition de l'air est 1,0004578, ıre qui s'éloigne peu de l'indice trouvé par expérience, 1,000294.

*lubilité.* — L'air étant un mélange, chacun des gaz constituants e dissoudre comme s'il était seul en présence de l'eau ou de l'al- avec la pression qu'il supporte dans ce mélange.

$$\text{La pression de l'oxygène de l'air} = 1^{\text{atm}} \times \frac{20,93}{100}.$$

$$\text{La pression de l'azote de l'air} = 1^{\text{atm}} \times \frac{79,07}{100}.$$

13 degrés, par exemple, les coefficients de solubilité dans l'eau

| | |
|---|---|
| Pour l'oxygène . . . . . | 0,03082. |
| Pour l'azote. . . . . | 0,01523. |

· conséquent, les volumes respectifs des deux gaz qui se dissolvent l'eau agitée au contact de l'air, volumes mesurés à zéro et à la on normale de 760 millimètres, doivent être entre eux dans le ırt de $0,01523 \times \frac{79,07}{100}$ à $0,03082 \times \frac{20,93}{100}$.

rapport est égal à 1,85.

nsen a trouvé pour l'air extrait de l'eau saturée à 13° la composi- suivante en volumes :

| | |
|---|---|
| Oxygène . . . . . | 34,73 |
| Azote. . . . . | 65,27 |
| | 100,00 |

rapport expérimental de l'azote à l'oxygène est 1,87 [1].

est évident que, si l'air était une combinaison, il se dissoudrait dans d'après une loi spéciale et sa composition ne se trouverait pas fiée.

[1] Dans ces trois exemples, les différences entre le calcul et l'expérience rentrent dans les ı des erreurs possibles.

Du reste, pour qu'on admette une combinaison, il faut qu'il y ait changement d'état avec travail interne, absorption ou dégagement de chaleur. Rien de semblable ne s'observe lorsqu'on réunit 4 volumes d'azote avec 1 volume d'oxygène et cependant on obtient un gaz en tout semblable à l'air atmosphérique.

Outre l'azote et l'oxygène, l'air renferme de faibles proportions de de gaz étrangers ou de substances solides tenues en suspension. En voici l'énumération.

*Vapeur d'eau.* — La proportion de vapeur d'eau contenue dans l'air varie constamment entre certaines limites suivant les conditions météorologiques. On sait qu'à chaque température correspond une valeur maximum pour la tension de la vapeur; cette tension est la même pour un espace vide ou pour un espace rempli d'air, et augmente avec le degré de chaleur. Lorsque cette limite est atteinte à une température donnée, l'air est saturé de vapeur d'eau. En prenant les extrêmes de température auxquels l'air peut arriver à la surface du globe terrestre, les doses maximum de vapeur d'eau contenues dans l'air seront fournies par les tensions limites correspondant à ces températures extrêmes.

Mais, dans la plupart des cas, l'air n'est pas saturé de vapeur et son état hygrométrique permet de calculer la quantité réelle d'eau qui s'y trouve.

On appelle état hygrométrique le rapport entre la tension réelle et la tension maximum pour la température de l'air. Les variations dans l'état hygrométrique de l'air dépendent d'une foule de facteurs, qu'il nous est impossible d'analyser et d'indiquer ici. Le lecteur ira se renseigner à cet égard dans les traités spéciaux de météorologie et de physique du globe.

Dans les conditions moyennes, l'air renferme de 4 à 5 millièmes de vapeur aqueuse.

*Acide carbonique.* — La dose d'acide carbonique de l'air est également variable suivant que les causes productrices de ce gaz agissent plus ou moins énergiquement. Dans l'air des campagnes elle est d'environ 4 à 5 dix-millièmes.

On trouve en outre à l'état de traces seulement :

1° De l'ammoniaque;

2° Un carbure d'hydrogène, très-probablement le gaz des marais;

3° De l'ozone;

4° Les acides azotique et azoteux (combinaisons oxygénées de l'azote);

5° Diverses particules salines et organiques, organisées ou non.

Nous verrons, à l'occasion de l'histoire de chacun de ces corps, quelles sont les causes et l'origine de leur présence dans l'air et le rôle qu'ils jouent.

*'ropriétés chimiques.* — Les caractères chimiques de l'air sont une séquence des produits divers qu'il renferme en mélange. La présence la vapeur d'eau se révèle par l'hydratation des substances avides ıu qui sont conservées à l'air; les alcalis et les terres alcalines y ınent peu à peu l'acide carbonique qui les sature. Les milieux orga- ıes y puisent les germes des moisissures qui s'y développent et cer- ıes solutions salines sursaturées y trouvent les parcelles cristallines essaires à la formation des cristaux. Le rôle dominant appartient à ıygène, qui y possède toutes ses facultés comburantes, mitigées seu- ıent par sa dilution avec un gaz inerte, l'azote.

*Analyse de l'air.* — L'analyse de l'air est une opération qui se pré- ıte fréquemment. On peut avoir à s'assurer de la constance ou de la riation de la composition du milieu gazeux qui nous enveloppe ou des ıdifications qu'entraînent certaines conditions spéciales. Des questions hygiène de la plus haute importance se rattachent à l'étude de l'air. Aussi les procédés et les résultats abondent-ils sur cette question. ıus avons donné plus haut la composition moyenne de l'air, il nous ıte à parler des méthodes d'investigation.

On peut se proposer : 1° de déterminer les rapports en volumes ou poids des deux gaz, oxygène et azote, formant la masse principale l'air; 2° les quantités des principes accessoires, acide carbonique, ɔeur d'eau, ozone, ammoniaque, acide nitrique, acide nitreux, ·mes ou poussières. Ces corps, en effet, malgré leur peu de valeur nme masse, jouent souvent un rôle important dans une foule de phé- mènes naturels.

Pour déterminer la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air, on contente le plus souvent des indications des hygromètres. Ces appa- ils, convenablement gradués, fournissent l'état hygrométrique ou le pport entre la tension actuelle et la tension maximum de la vapeur eau pour la température de l'expérience, ce qui permet de calculer la ıantité réelle d'humidité contenue dans un mètre cube d'air.

Un procédé plus exact consiste à faire passer, au moyen d'un aspira- ur, un volume connu d'air, à travers des tubes remplis de ponce sulfu- que ou de chlorure de calcium qui absorbent et retiennent l'eau. Ces bes sont pesés avant et après l'expérience et la différence de poids ırnit la dose d'eau enlevée à l'air.

L'aspirateur de Brunner peut servir à cet usage. Il se compose d'un se cylindrique en tôle galvanisée terminé par deux cônes. Le cône érieur est muni d'une tubulure à robinet qui se recourbe et se ève, afin d'éviter la rentrée de l'air pendant l'écoulement.

La pointe du cône supérieur porte également une tubulure à robinet ı l'on met en communication au moyen d'un tube en caoutchouc flexible

et long avec l'appareil absorbant. Cette tubulure se prolonge par un tube plongeant jusqu'au bas du vase, qui fonctionne alors comme un flacon de Mariotte à écoulement constant. Une tubulure latérale reçoit un thermomètre. On a soin d'interposer un tube dessiccateur entre l'aspirateur et les tubes pesés pour que la vapeur d'eau, dont l'air contenu dans le réservoir se sature, ne puisse venir influencer le résultat. La figure 222 donne une idée de cet appareil.

Fig. 222. — Aspirateur de Brunner avec tubes absorbants pour le dosage de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique dans l'air

L'aspirateur de Brunner peut être avantageusement remplacé par celui de M. I. Pierre à double effet. Le vase est double et symétrique par rapport à un axe horizontal autour duquel on peut le faire basculer. C'est donc toujours la même eau qui se déverse du réservoir supérieur plein dans le réservoir inférieur contenant de l'air. Le volume d'air aspiré s'obtient en multipliant le volume de l'un des compartiments par le nombre de fois que l'appareil a été retourné.

Soient V la capacité du réservoir, $t$ la température de l'air, H la pression barométrique et $f$ la force élastique maximum de la vapeur à $t$, le volume de l'air mesuré à zéro et à 760 millimètres qui aura circulé dans les tubes lorsque le vase aspirateur s'est vidé, sera donné par la formule

$$V_0 = \frac{V(H - f)}{(1 + 0{,}00367\,t)\,760}.$$

Si à la suite de l'appareil pesé, destiné au dosage de la vapeur d'eau, on dispose un tube à ponce imbibée de potasse, suivi d'un tube à ponce sulfurique, les deux tubes étant également pesés ensemble, avant et après, on pourra déterminer dans la même expérience le poids de l'acide carbonique. M. Boussingault s'est servi de cette méthode dans ses recherches sur la composition de l'air dans les grandes villes et les campagnes (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. X, p. 456).

Il s'était proposé de rechercher si le fait d'une population dense peut augmenter d'une quantité très-sensible la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air. Une semblable concentration sur un

ɔnné de la terre tend, en effet, à la production de doses notables carbonique, aussi bien à cause des phénomènes respiratoires r suite des combustions vives et lentes et des fermentations de nature qu'elle entraîne. En tenant compte, d'après la statistique ), des arrivages de combustibles, du nombre des habitants et vaux et de la dose moyenne d'acide carbonique émise par la ion de l'homme et du cheval, M. Boussingault évalue approxi- ıent à 2 944 641 mètres cubes le volume d'acide carbonique dans la ville de Paris en vingt-quatre heures. L'appareil décrit mment a fonctionné durant neuf mois.

la quantité moyenne d'acide carbonique trouvée :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1840 | Janvier. . . . . | 3,5 | volumes dans 10 000 volumes d'air. |
| | Août. . . . . | 3,8 | — |
| | Septembre. . . . . | 4,0 | — |
| | Octobre. . . . . | 3,8 | — |
| | Novembre. . . . . | 3,7 | — |
| | Décembre. . . . . | 3,8 | — |
| 1841 | Mars. . . . . | 4,2 | — |
| | Mai . . . . . | 4,3 | — |
| | Juillet. . . . . | 4,3 | — |

le Saussure avait trouvé par 104 observations faites à Genève, à la ne et dans toutes les saisons, une moyenne de 4,15 volumes carbonique sur 10 000 volumes d'air; les nombres extrêmes 3,15 et 5,74.

nblerait, d'après cela, qu'il n'existe pas de différence appréciable s doses d'acide carbonique de l'air au milieu d'un grand centre ılation et à la campagne. Mais comme ces doses sont influencées ıtres causes, et notamment par l'état du ciel et l'heure de la jour- érale à laquelle l'observation est faite, il était nécessaire pour ı question de faire des expériences simultanées. Les recherches Boussingault et Lewi (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), 470) exécutées en même temps à Andilly près Montmorency et au de France ont donné le rapport $\frac{100}{94}$ entre l'acide carbonique de : celui d'Andilly. Comme contrôle on a déterminé le rapport des és d'acide carbonique données par les deux appareils fonction- nultanément au même endroit; il a été trouvé égal à $\frac{100}{99\ 1/4}$.

e manière assez générale, on observe que la dose d'acide carbo est plus forte pendant la nuit que pendant le jour.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4,0 | sur 10 000 volumes | le jour. . . . | De Saussure. |
| 4,3 | — | la nuit. . . . | |
| 4,2 | — | la nuit à Paris. | Boussingault. |
| 3,9 | — | *le jour*. . . . | |

Une pluie abondante ou continue, le voisinage de grandes nappes d'eau tendent, comme on le conçoit facilement, à diminuer la dose d'acide carbonique, en dissolvant ce gaz.

L'air, débarrassé de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique par des réactifs absorbants, est soumis à l'analyse en vue de rechercher le rapport de volumes ou de poids entre l'oxygène et l'azote.

Plusieurs méthodes ont été proposées et peuvent être employées, les unes sommaires, les autres très-précises, mais plus longues.

Un volume mesuré d'air à une température et à une pression connues est mis en présence soit du phosphore à froid, soit d'une solution d'acide pyrogallique dans la potasse, ou d'une solution d'hydrosulfite de soude. Lorsque la diminution de volume cesse, on mesure de nouveau le gaz en notant la température et la pression. En ramenant, par le calcul, les deux volumes à zéro et à 760 millimètres de pression et en retranchant le second du premier, on a le volume de l'oxygène; le second nombre représente le volume de l'azote.

L'absorption par le phosphore à froid se fait en introduisant une balle

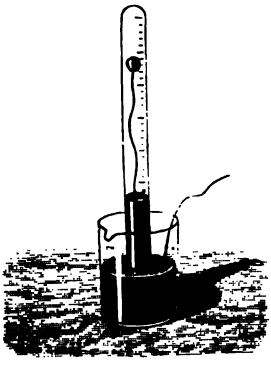


Fig. 223. — Analyse de l'air par le phosphore à froid.

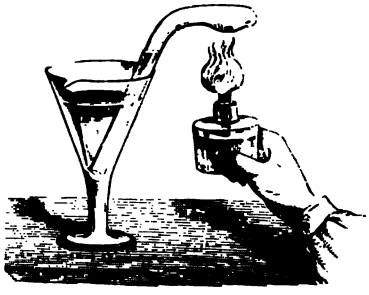


Fig. 224. — Absorption de l'oxygène de l'air par le phosphore à chaud.

humide de ce corps, fixée à l'extrémité d'un fil de fer, dans un tube gradué contenant l'air confiné sur le mercure. On attend 12 heures et l'on retire la balle de phosphore pour mesurer le résidu (fig. 223). Si l'on désire un résultat plus prompt, on fait passer un volume connu d'air dans une cloche courbe sur le mercure; dans une cavité soufflée à l'extrémité inclinée de la cloche se trouve un fragment de phosphore; on chauffe pour déterminer l'inflammation et former de la vapeur de phosphore. Après refroidissement on transvase et on mesure le gaz (fig. 224).

Pour agiter l'air avec un réactif absorbant liquide, tel que la solution alcaline de pyrogallate de soude, il n'est pas convenable d'introduire le liquide dans la cloche graduée où doit s'effectuer la lecture du volume.

ficile, en effet, de tenir exactement compte de la diminution
résultant de cette colonne liquide, à moins de connaître la
liquide employé et de trans-
e colonne en mercure. La dif-
ans la forme du ménisque
t également des perturbations
esure.

Fig. [illegible]. — Pipette à gaz de Bunsen.

tte à gaz d'Ettling, modifiée
, peut être avantageusement
dans ce but. Elle permet
la totalité d'un gaz contenu
éprouvette, dans un espace
il est mis en contact avec le
agité avec lui, puis de faire
e gaz seul dans le tube mesu-
Berthelot a introduit dans le
du support des changements
nt le maniement plus aisé.
être fixée à demeure au support, comme le montre la figure [illegible].
y est simplement suspendue et s'enlève pour l'usage [illegible].
étails, le
onsacré à
*des gaz*).
me réac-
ant, on
ydrosul-
le, il con-
laver le
absorp-
une les-
ne, pour
cide sul-
pourrait
isé.
des ré-
des amè-
uses d'er-
e dépen-

Fig. 226. — Eudiomètre pour l'analyse de l'air.

absorption physique, par l'eau de la dissolution, d'une fraction
n susceptible de s'unir chimiquement au réactif, et l'autre due
ion possible des gaz atmosphériques dissous dans le réactif
e cette dernière en employant des liquides purgés d'air.

'expérience[1]. L'air qui pénètre dans le tube et le ballon se dé-
réalablement de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau en
ns les tubes et les appareils L, *f*, O, *t* remplis de potasse liquide
ıtrée ou garnis d'acide sulfurique concentré et pur. On n'a
:ompte, dans ces expériences, des traces d'hydrogène carboné
ıt dans l'atmosphère.

:édés d'analyse les plus parfaits appliqués à de l'air pris dans
le localités, à la surface du globe et à diverses altitudes, n'ont
des différences insignifiantes dans les rapports de l'oxygène à
ısi, après une grande pluie qui devrait diminuer le volume
l'oxygène, à cause de la plus grande solubilité de ce gaz,
s et Boussingault n'ont pas trouvé d'altération en comparant
s à ceux fournis pendant une série de beaux jours. C'est tout
l'on a constaté une faible diminution de l'oxygène pour l'air
ıurface de l'océan.

cueillir facilement en voyage une quantité d'air suffisante
yse eudiométrique, il suffit de préparer une série de tubes
ffilés aux deux bouts, d'une capacité de 30 à 50 centimètres
souffle dans ces tubes au moyen d'un petit soufflet, et l'on
ite les pointes effilées à la flamme d'une bougie ou d'une
:ool.

ı d'ammoniaque, de gaz hydrogène carboné, d'acides azoteux
, d'iode, constatées avec certitude par d'habiles observateurs,
les et exigent, pour être décelées, la mise en œuvre de quan-
sidérables d'air, qu'il est inutile de nous en préoccuper au
éthodes analytiques de l'air.

qui concerne l'ozone atmosphérique, nous renvoyons au cha-
zone et de l'oxygène. Les travaux de M. Schlœsing sur l'am-
ıtmosphérique trouveront leur place dans l'histoire de l'am-

este à parler des particules solides minérales et organiques,
ou non, qui flottent toujours en proportions variables dans
'e, où elles sont maintenues en suspension plus ou moins
grâce à leur extrême ténuité et aux mouvements incessants
ur les mettre en évidence, il suffit de les éclairer dans une
ıscure au moyen d'un rayon de lumière solaire ou électrique.
ıir tranquille, un semblable rayon reste invisible, mais pour
ait des particules solides en suspension, son trajet devient

ırécautions prises dans les pesées du ballon plein d'azote et vide, voir le mé-
Dumas et Boussingault (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. III,

[illegible] grande importance [illegible] les germes de tous [illegible] en se développant [illegible] putrides et les [illegible].

M. [illegible] les poussières atmosphériques [illegible] des germes des infusoires. Pour [illegible] dans un châssis de fenêtre, à une [illegible] ouverture donnant passage à un [illegible] de diamètre, et contenant, sur une longueur d'un centimètre une bourre de coton-poudre soluble, retenue par une petite spirale en fil de platine. L'une des extrémités du tube débouche en dehors, l'autre communique avec un aspirateur continu. Lorsque l'air a passé pendant un temps suffisant, la bourre de coton, plus ou moins salie par les particules qu'elle a arrêtées, est déposée dans un tube avec un mélange d'alcool et d'éther, qui dissout le coton-poudre ; les corps solides se réunissent au fond du tube et peuvent être recueillis pour l'examen microscopique.

Fig. 228. — Appareil Miquel pour les poussières de l'air.

Un procédé fort simple de récolte des poussières, dû à M. Miquel et appliqué à l'observatoire de Montsouris, consiste à aspirer lentement, au moyen d'une trompe, un mètre cube d'air sur une goutte d'un mélange à parties égales d'eau et de glycérine ; par sa viscosité agglutinative, il retient les poussières. Celles-ci sont examinées à un grossissement de 500 à 1000 diamètres, ou bien servent à des expériences d'ensemencement dans des milieux convenables, pour déterminer les espèces d'infusoires dont elles provoquent la formation. L'appareil (fig. 228) se compose d'un entonnoir métallique renversé A dont

1. *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. LXIV, p. 27. *Mémoire sur les corpuscules organisés qui existent dans l'atmosphère.*

l'orifice supérieur *b* très-petit se trouve à quelques millimètres d'une plaque horizontale enduite inférieurement de glycérine. Le tout est fixé par un bouchon dans un tube en verre large et étiré D dont l'extrémité étroite porte un tube en caoutchouc communiquant avec l'aspirateur. Nous n'insisterons pas davantage sur ce point, dont les développements trouveront mieux leur place au chapitre des fermentations.

En raison de la masse énorme de l'atmosphère, dont le poids peut être comparé approximativement à celui de 581 000 cubes de cuivre de 1 kilomètre de côté, et du mouvement incessant dont elle est animée, mouvement qui tend à compenser les variations de composition dues à des conditions locales, on conçoit que dans l'air libre les causes de perturbation, annulées du reste en partie par des actions inverses, ne produisent pas d'effets appréciables par nos moyens relativement grossiers d'analyse. Il n'en est pas de même lorsque l'altération porte sur un air confiné, à volume restreint et sans mélange possible ou suffisant avec celui du dehors. Dans ce cas, l'accumulation de certains produits, tels que l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, et la variation dans les proportions relatives de l'oxygène et de l'azote, atteignent souvent des limites qui tendent à donner au gaz des propriétés incompatibles avec le rôle auquel il est destiné. Ces questions sont du plus haut intérêt au point de vue de l'hygiène publique et privée, mais nous ne saurions entrer dans les développements qu'elles comportent sans sortir des limites imposées par la nature de cet ouvrage, qui se rapporte plus spécialement à la chimie pure[1].

## Phosphore.

Le nom de phosphore (φωσφόρος, porte-lumière) s'appliquait autrefois à toutes les substances phosphorescentes; il désigne plus spécialement maintenant l'un des éléments de la chimie qui possède à un haut degré la propriété de luire dans l'obscurité. Brandt, alchimiste de Hambourg, le découvrit par hasard, en 1669, en évaporant de l'urine à sec et en calcinant le résidu avec de la silice à haute température.

Kunckel, chimiste de Wittemberg, raconte qu'étant venu à Hambourg, où il parla à plusieurs personnes de la découverte du phosphore de Balduin (nitrate de chaux anhydre), il lui fut rapporté qu'un négociant ruiné, nommé le docteur Brandt, avait obtenu et possédait un produit analogue et constamment lumineux dans l'obscurité. Kunckel visita Brandt, vit son produit sans rien apprendre sur le procédé de préparation; un de ses amis, Krafft, de Dresde, auquel il fit part de ces faits, se rendit à Hambourg et acheta le secret de Brandt au prix de 200 thalers,

1. Voir le mémoire de M. F. Le Blanc (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. V, p. 223).

à la condition expresse de n'en pas parler à Kunckel. Celui-ci, trompé par son ami, parvint à isoler le phosphore sans autre indication que son origine, l'urine. Leibnitz donne une autre version de cette histoire un peu obscure : d'après lui, Brandt aurait fait part de son procédé à Kunckel et à Krafft.

Quoi qu'il en soit, le phosphore resta longtemps un pur objet de curiosité scientifique, bien que Kunckel, puis Boyle en Angleterre, eussent publié des procédés pour l'extraire du résidu de l'urine.

On attribue à Gahn et à Schéele la découverte de la présence du phosphore dans la cendre des os et de la méthode d'extraction encore suivie de nos jours.

Le phosphore est connu sous deux états allotropiques distincts ; nous les décrirons successivement.

### Phosphore ordinaire.

Le phosphore tel qu'on l'obtient par distillation est solide, incolore ou jaune clair, translucide, assez mou à la température ordinaire pour se laisser couper aux ciseaux et rayer par l'ongle. Au-dessous de zéro il est cassant ; sa section offre l'éclat de la cire. Sa densité à 10° est égale à 1,826-1,84.

Il fond à 44°,3, en se dilatant de 0,0314 de son volume, et fournit un liquide réfringent ; la fusion doit s'opérer sous l'eau pour éviter la combustion vive. Le phosphore liquéfié peut rester longtemps en surfusion, à une température bien inférieure à son point de fusion.

Il est souvent utile d'amener le phosphore sous forme de cylindres d'un petit diamètre. On y arrive facilement en le fondant sous l'eau, dans une capsule, à une température d'environ 50° ; on aspire ensuite le liquide dans un tube en verre légèrement conique, soit avec la bouche, soit au moyen d'une poire en caoutchouc, après avoir préalablement fait pénétrer dans le tube une colonne d'eau de quelques centimètres ; l'extrémité inférieure du tube étant bien fermée avec le doigt, on porte celui-ci dans une cuve d'eau froide. Quelques secousses font alors tomber le cylindre figé de phosphore.

Pour diviser et grenailler le phosphore, on le fond dans de l'eau tenant en dissolution de l'urée, et l'on agite vivement jusqu'à solidification. L'opération réussit avec l'eau ou l'alcool seuls, mais elle est singulièrement favorisée par la présence de l'urée.

La chaleur spécifique du phosphore solide à — 34° est égale à 0,174.

La chaleur spécifique du phosphore solide à + 19° est égale à 0,189.

Celle du phosphore liquide est égale à 0,2045.

La chaleur de fusion est égale à 5400.

›sphore conduit mal la chaleur et l'électricité ; il bout vers 290°
e atmosphère d'azote ou d'hydrogène et à la pression normale ;
r est incolore ; il est entraîné par la vapeur d'eau bouillante et
une tension sensible à la température ordinaire. Dans le vide
rique, il se sublime à basse température et se dépose sous
› petits cristaux incolores.
›sité de vapeur à 500° est égale à 4,35 (Dumas, Deville et Troost).
:0°, elle est égale à 4,5 par rapport à l'air.
:0°, elle est égale à 65 par rapport à l'hydrogène.
é à l'air humide, il répand une odeur spéciale, comparable à
l'ozone. Nous avons vu que l'ozone se forme précisément pen-
:ydation lente du phosphore ; il est donc naturel d'attribuer cette
n partie du moins, à cette modification de l'oxygène. Le phos-
est lumineux dans l'obscurité qu'autant qu'il peut subir une
ion lente ; en le soustrayant à l'influence de toute trace d'oxy-
fait disparaître les lueurs.
insoluble dans l'eau et l'alcool ; soluble dans le sulfure de car-
chlorure de soufre, le trichlorure de phosphore, la benzine,
e, l'éther, les huiles fixes et essentielles.
›ie de fusion, il cristallise en dodécaèdres réguliers ; l'évapora-
›es solutions dans le sulfure de carbone le fournit en cristaux
ques ou en dodécaèdres.
les étincelles éclatant dans la vapeur de phosphore, en employant
rodes d'aluminium, ou au moyen du tube à gaînes et des étin-
faible tension, on n'obtient qu'un spectre secondaire de lignes.
flamme de l'hydrogène et dans les portions réductrices à tempé-
eu élevée, on observe un beau spectre de bandes.
les longueurs d'onde des principales raies ou bandes :
ectre secondaire, α 603,8 (très-vive) ; α 601,7 (très-vive) ;
1 ; γ 542 (vive) ; δ 524,5 (vive) ; ε 460 (fig. 229).
ectre primaire ; centre des principales bandes, 560,5 (vive) ;
rès-vive) ; 510,6 (très-vive).
*naturel.* — Le phosphore est trop altérable pour se rencontrer
›ment sous forme d'élément isolé. L'acide phosphorique combiné
oxydes métalliques est assez abondant.
hosphates naturels les plus répandus sont les phosphates de
le magnésie, de potasse et de soude.
osphate de chaux entre dans la constitution du tissu osseux dans
›ortion de près de 60 pour 100.
, ainsi que le phosphate de magnésie et les phosphates alcalins
se et de soude, se trouvent du reste dans toute l'économie ani-
ng, urine, tissus divers), ainsi que dans les sucs et tissus végé-

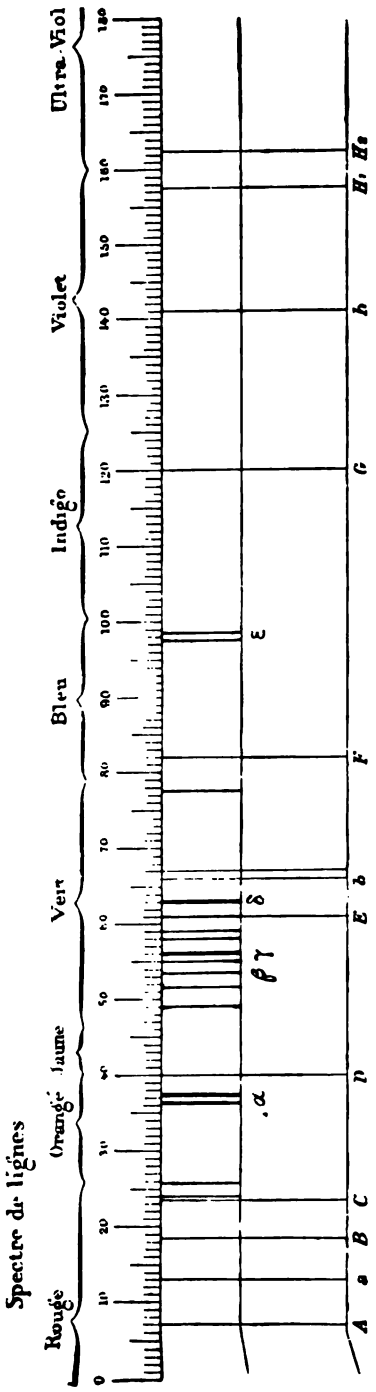



Fig. 229. — Phosphore.

taux. Les terres arables sont imprégnées de phosphates, qui représentent un des éléments essentiels de la nutrition des plantes.

Dans le règne minéral, le phosphate de chaux est également assez abondant pour pouvoir servir de matière première à certaines industries, notamment à celle des engrais et des superphosphates. Les principaux minerais sont :

L'apatite (phosphate de chaux et fluorure de calcium, contenant 80 à 92 pour 100 de phosphate) ;

La phosphorite ou apatite siliceuse, renfermant de 50 à 90 pour 100 de phosphate de chaux; elle se rencontre en abondance dans beaucoup de localités, notamment en Espagne, dans le Palatinat, en Bohême, etc. ;

La sombrérite (phosphate de chaux et d'alumine) se trouve en dépôts considérables dans l'île Sombrero, une des Antilles;

Les coprolithes du lias et de la craie, ou phosphate de chaux en rognons, que l'on trouve dans les Ardennes et la Meuse.

*Préparation.* — La préparation du phosphore est une opération industrielle qui ne se pratique dans les laboratoires qu'exceptionnellement et comme expérience de démonstration. Elle est, en effet, assez pénible et ne réussit bien qu'en grand.

Les os représentent la matière première à laquelle on s'adresse de préférence pour l'extraction du phosphore. Les premiers traitements diffèrent, suivant que l'on

utiliser la substance organique (osséine) qui forme les de l'os sec.

emier cas, on traite les os frais et dégraissés par de l'acide e étendu, qui dissout le phosphate de chaux et laisse l'os- ution chlorhydrique est neutralisée par du lait de chaux. calcique se précipite ; on le lave. On peut aussi faire cuire ssés dans un autoclave sous pression ; l'osséine se dissout ant en gélatine, tandis que le phosphate de chaux reste lui-ci est séché et calciné pour détruire toute trace de ma- ne.

se propose pas d'utiliser l'osséine ou si l'altération putride met pas de le faire, on détruit la matière organique par ans des fours spéciaux. La cendre d'os est finement pulvé- moulin à meules verticales ; elle renferme 80 à 82 pour 100 et 15 à 17 pour 100 de carbonates de chaux et de ma-

l'os pulvérisée est délayée dans un cuvier en bois avec de , de façon que le liquide recouvre la poudre. On opère kilogrammes de poudre, et on ajoute peu à peu, et en re- 100 kilogrammes de cendre, 115 à 120 kilogrammes d'acide s chambres de plomb à 50° Baumé, ou 94 à 97 kilogrammes Baumé. Lorsque l'effervescence due à la décomposition du chaux est calmée, on achève l'addition de l'acide ; enfin on masse pendant vingt-quatre heures, en remuant de temps cide sulfurique enlève les deux tiers de la chaux combinée phorique. Le phosphate tribasique insoluble est converti en de de chaux soluble, tandis que l'acide sulfurique se trouve x sous forme de sulfate très-peu soluble :

$$Ca^3_{,,} + 2(SO^4H^2) = 2(SO^4Ca_{,,}) + 2PhO^4.Ca_{,,}H^4].$$
$$3CaO + 2SO^3HO = PhO^5CaO\,2HO + 2(SO^3CaO).$$

pâteux est ensuite lavé méthodiquement à l'eau chaude, iers spéciaux, à double fond percé de trous, et recouvert de gravier d'abord, puis d'une couche de sable et enfin ressée sur laquelle on verse la pâte. Les eaux de lavage successivement par leur passage sur des matériaux riches oyées aux chaudières d'évaporation que lorsqu'elles mar- mé. L'évaporation a lieu dans des chaudières en plomb ; d poussée jusqu'à 24° Baumé, puis à 32° ou 34°, et enfin A chacun de ces degrés on laisse reposer et clarifier, pour fate de chaux qui se précipite à mesure que le liquide se

chauffé avec un bain marie D, sous l'influence d'une pression de 1,5 atmosphère produite par l'intermédiaire de la vapeur amenée par le tube F (fig. 233).

Autrefois on employait une peau chamoisée C dont on formait un

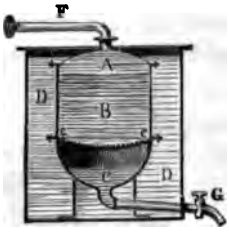



Fig. 233. — Préparation du phosphore.

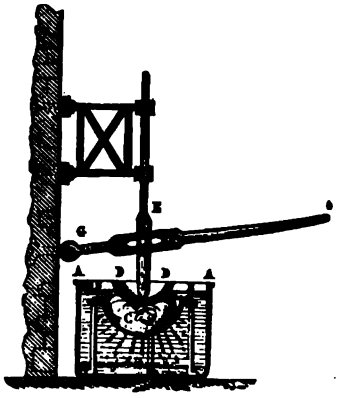



Fig. 234. — Préparation du phosphore.

nouet contenant le phosphore, et que l'on comprimait sous l'eau chaude du bain-marie A au moyen d'un levier articulé GED (fig. 234).

Il ne reste plus qu'à couler le produit en bâtons cylindriques ou prismatiques, forme sous laquelle on est habitué à le livrer au commerce. A cet effet, le corps est fondu sous l'eau dans une chaudière I

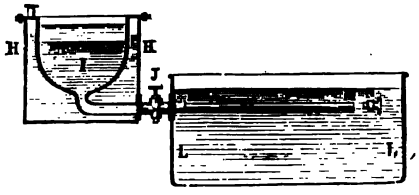



Fig. 235 — Appareil pour couler le phosphore en bâtons.

chauffée au bain-marie H Le fond du vase est hémisphérique et porte un tube M muni d'un robinet J, qui se rend horizontalement dans une cuve L remplie d'eau froide. On tire le phosphore figé et on le coupe; le tube réfrigérant se remplit à mesure de phosphore liquide venant de la chaudière (fig. 235).

*Propriétés chimiques.* — Le phosphore est un corps combustible qui s'unit facilement aux éléments électronégatifs, tels que l'oxygène, le soufre, le sélénium, le chlore, le brome, l'iode.

Exposé à l'action de l'air à la température ordinaire, il s'oxyde lentement; en même temps il se produit de l'ozone, et si l'air est humide, ce

favorise le phénomène, on constate la production simultanée d'azotite mmoniaque. La combustion lente du phosphore continue jusqu'à sorption *totale* de l'oxygène; elle est accompagnée d'une lueur spé-le, d'une phosphorescence qui a donné son nom à l'élément.

Si l'on empêche la température de s'élever au delà de certaines ites, 50° environ, ce qui ferait dégénérer la réaction en combus-n vive accompagnée d'incandescence, le produit est un mélange cide phosphoreux et d'acide phosphorique hydratés; envisagé autrefois me un composé oxygéné spécial, ce mélange portait le nom d'acide sphatique. On est revenu récemment à cette idée.

Dès que la température s'élève au-dessus du point de fusion, vers 60°, phosphore prend feu. La facilité d'inflammation varie, du reste, avec ureté : du phosphore qui est resté quelque temps soumis à l'action la lumière et de l'air dans un espace restreint est plus facilement ammable que du phosphore pur. Dans tous les cas, le corps doit être jours manié avec précaution et sous l'eau. Les brûlures qu'il pro-que sont douloureuses et profondes; la substance, fondant pendant 'elle brûle, se répand à la surface de la peau. Les produits acides de te combustion augmentent l'irritation due à l'action de la chaleur.

Un fait digne de remarque, c'est l'inertie de l'oxygène pur à une pres-n voisine de la pression ordinaire; l'absorption à froid ne commence e lorsque le gaz est convenablement dilué par de l'azote ou par un e partiel. La dilution de l'oxygène, telle qu'elle existe dans l'air, d'atmosphère, représente à peu près la limite à laquelle le phosphore t sur l'oxygène.

La présence de certains gaz ou vapeurs, tels que l'éthylène, le gaz de clairage, les hydrogènes phosphoré et sulfuré, l'acide sulfurique, les eurs d'éther, d'essence de térébenthine, de pétrole, empêchent la osphorescence et l'absorption de l'oxygène de l'air par le phosphore roid.

Dans l'obscurité le phosphore n'agit que très-lentement sur l'oxygène sous dans l'eau au sein de laquelle on le conserve; à la lumière, bsorption de cet oxygène est beaucoup plus rapide.

Par la combustion vive on obtient soit de l'acide phosphoreux, soit l'acide phosphorique, suivant qu'il y a excès ou non de phosphore r rapport à l'oxygène.

Le chlore et le brome, ainsi que l'iode, se combinent directement immédiatement au phosphore en plusieurs proportions; l'union est compagnée d'un vif dégagement de chaleur et même de lumière. Avec soufre, il se produit souvent de violentes explosions.

Parmi les métalloïdes, l'azote, l'hydrogène et le carbone ne forment s de combinaisons directes avec le phosphore.

La plupart des métaux sont susceptibles de s'unir à lui en donnant des phosphures, que l'on obtient aussi par l'action du phosphore sur les oxydes métalliques.

Le phosphore ordinaire est un poison violent. Ingéré à petites doses, il provoque d'abord des vomissements et des douleurs épigastriques, puis il agit sur le système nerveux qu'il déprime, en amenant enfin le coma et la mort. L'ictère est un symptôme fréquent de l'empoisonnement, que l'on combat le mieux, d'après M. Personne, en administrant de l'essence de térébenthine.

*Usages.* — L'application la plus importante du phosphore est son emploi dans la fabrication des allumettes chimiques. Elle est fondée sur son inflammabilité sous l'influence du frottement sur un corps rugueux, mais on tend de plus en plus à le remplacer par la modification rouge qui n'offre pas les mêmes dangers d'incendie et d'intoxication ; les pâtes connues sous le nom de *mort aux rats* sont fréquemment à base de phosphore.

Enfin les chimistes en font souvent usage comme réactif.

*Équivalent et poids atomique.* — On a conservé comme poids atomique du phosphore la valeur de son équivalent 31.

Berzélius chercha à déterminer la quantité d'argent que donne le phosphore dans une solution de sulfate argentique en excès. Le métal précipité était bouilli avec l'excès de dissolution saline ; le sulfate d'argent non dissous était enlevé par l'ammoniaque caustique. 1 équivalent de phosphore se combinant à 5 équivalents ($O = 8$) d'oxygène doit évidemment aussi précipiter 5 équivalents d'argent. On arrive ainsi au nombre 31,36.

Les expériences de Pelouze et de M. Dumas portent sur l'analyse du protochlorure de phosphore $PhCl^3$ pur et exempt de perchlorure et d'oxychlorure. Ce produit, préparé par l'action du chlore *sec* sur le phosphore desséché aussi, ou par la distillation d'un mélange de calomel et de phosphore rouge, est pesé dans une ampoule de verre que l'on brise dans un flacon renfermant de l'eau fortement acidulée par l'acide azotique. On agite le flacon tant qu'il y reste des vapeurs, puis on précipite le chlore par le nitrate d'argent et l'on pèse le chlorure d'argent. Ph correspond à $3ClAg$. M. Dumas a obtenu ainsi le nombre 31,00, qui est adopté partout et qui confirme l'équivalent déterminé par Schrœtter (*Journal für praktische Chemie*, t. LIII, p. 435), par la pesée directe de l'acide phosphorique formé par la combustion d'un poids connu de phosphore rouge dans l'oxygène sec.

Le poids atomique du phosphore, tel qu'il a été adopté, présente une anomalie qu'il importe de relever : au lieu de correspondre à 1 volume de vapeur, comme celui de l'azote et de la plupart des éléments

1 ne correspond qu'à 1/2 volume, d'après la densité de vapeur relatée plus haut, prise aux températures les plus élevées que l'on puisse atteindre (1040°).

*Analyse.* — Rien n'est plus aisé que de déceler la présence de traces de phosphore libre mélangé à d'autres substances. On se fonde sur la propriété qu'il a de luire dans l'obscurité et d'être entraîné par les vapeurs d'eau. A cet effet, on fait usage d'un appareil (fig. 236) dont le

Fig 236. — Appareil pour la recherche toxicologique du phosphore.

principe est dû à Mitscherlich, et qui a été modifié par MM. de Vrig et Van der Burg. Il se compose d'un système producteur d'acide carbonique lavé A et B, d'un ballon à distillation C, d'un réfrigérant R et d'un matras D incliné, à moitié rempli d'eau dans laquelle plonge l'extrémité du réfrigérant.

On commence par remplir les appareils d'acide carbonique, puis on distille une certaine quantité de liquide.

L'eau condensée agitée au contact de l'air deviendra lumineuse, et si la dose de phosphore est sensible, on trouvera au fond des petits grains de phosphore.

Cette méthode permet de retrouver 0gr,000015 de phosphore dans 500 grammes de matière ; elle est surtout appliquée dans les recherches toxicologiques.

Dans l'étude de l'acide phosphoreux, nous aurons l'occasion de parler d'autres procédés également sensibles, mais qui s'appliquent à la recherche de certains composées oxygénés du phosphore, et non à celle du phosphore libre.

Le dosage du phosphore se pratique en l'oxydant par l'acide azotique

ou le chlore, et en dosant l'acide phosphorique obtenu (voir *Dosage de l'acide phosphorique*).

### Modifications allotropiques du phosphore.

On a signalé trois modifications allotropiques du phosphore : le phosphore blanc, le phosphore noir et le phosphore rouge.

Le phosphore ordinaire, conservé sous l'eau, à la lumière diffuse, se recouvre d'une pellicule blanche opaque, dont la densité à 15° est 1,515, et qui régénère par la fusion le phosphore ordinaire, sans perte sensible de poids. D'après Cagniard de Latour, l'eau purgée d'air ne provoque pas cette altération, dont la véritable nature n'est pas encore connue. Il en est de même du phosphore noir obtenu par le refroidissement brusque ou la trempe du phosphore fondu, chauffé à 70°. Cette expérience ne réussit bien, d'après Thénard, qu'avec du phosphore distillé plusieurs fois. On a nié l'existence de cette modification. Il se pourrait que la couleur noire, qui est du reste le seul caractère distinctif de cette variété, fût due à la présence de traces de phosphure de cuivre.

Il est certain qu'en coulant du phosphore dans de l'eau ayant séjourné dans un vase en cuivre, on obtient facilement du phosphore noir. Le phosphore noir est ramené par la fusion à l'état de phosphore ordinaire.

La modification rouge du phosphore, signalée en premier lieu par E. Kopp, et étudiée plus tard par Schrœtter, se présente avec des caractères nettement tranchés. Elle prend naissance aux dépens du phosphore ordinaire dans plusieurs circonstances. L'influence des rayons directs du soleil, une température élevée (250° environ), sont des causes déterminantes. Dans beaucoup de réactions chimiques où l'on fait intervenir le phosphore, on voit celui-ci se changer en modification rouge : ainsi, dans l'oxydation active à l'air ou sous l'eau, par l'action de l'iode sur le phosphore fondu, ou par celle du sélénium.

Le phosphore exposé à la radiation solaire directe prend très rapidement une couleur rouge-brun foncé ; mais quelle que soit la durée de l'insolation, la transformation est loin d'être complète. On sépare facilement le corps non modifié de celui qui est converti en phosphore rouge. Le premier est très soluble dans le sulfure de carbone, le second ne l'est pas.

Le résultat est plus satisfaisant lorsqu'on soumet le phosphore ordinaire, à l'abri de l'oxygène, à une température de 250° ; cependant il reste toujours une certaine quantité de substance inaltérée.

Cette méthode est appliquée en grand pour l'obtention du phosphore utilisé dans la fabrication des allumettes amorphes.

On se sert, à cet effet, d'une grande et forte chaudière en fonte

pouvant contenir 250 kilogr. de phosphore; elle est fermée par un couvercle solidement assujetti portant un tube abducteur pour les gaz qui se forment toujours au début de l'expérience et une soupape de sûreté. La chaudière est chauffée au bain d'air, au bain d'alliage ou au bain de sable. La masse est assez grande pour permettre de régulariser facilement la température. Celle-ci est élevée graduellement de 100 à 240°, maintenue à ce degré pendant deux à trois jours, puis portée à 270°, et enfin à 280°. On laisse refroidir entièrement. Le produit compact, dur et rouge-brun, est cassé en morceaux que l'on broie sous l'eau à la meule siliceuse.

Le phosphore ordinaire non transformé est éliminé, soit par une exposition à l'air humide suivie d'un lavage à l'eau, soit par un lavage au sulfure de carbone, soit encore par une ébullition avec une lessive de soude caustique qui dissout le phosphore ordinaire sans toucher au phosphore rouge.

Le phosphore rouge étant plus dense que l'autre (2,1 au lieu de 1,84), si l'on met la poudre en contact avec une solution de chlorure de calcium de 1,95 de densité, le premier tombera au fond, tandis que le second surnagera.

On peut, au moyen de très-petites quantités d'iode, opérer la transformation de grandes masses de phosphore. Le fait se démontre facilement de la manière suivante :

Dans un matras à long col de 100 à 200 centimètres cubes, on introduit une vingtaine de grammes de phosphore. Après avoir chassé l'air par un courant d'acide carbonique, on chauffe le matras au bain-marie vers 100°. En laissant tomber dans l'intérieur du vase quelques parcelles d'iode, on voit la modification se produire en quelques instants, avec un dégagement considérable de chaleur qui détermine l'ébullition du liquide et la projection de parcelles de phosphore rouge. On a utilisé cette propriété pour hâter la conversion dans l'opération industrielle. En ajoutant un peu d'iode dans la chaudière, la modification se fait plus rapidement et plus complètement.

Le phosphore rouge peut être obtenu cristallisé. Ainsi, en introduisant dans un tube en verre à parois résistantes du phosphore et du plomb et en chauffant vers 500°, après avoir expulsé l'air et fermé à la lampe, on trouve le culot de plomb rempli de cristaux d'un violet noir ayant la forme de rhomboèdres voisins du cube, translucides en couches minces. On dégage ces cristaux de la masse de plomb en dissolvant le métal à froid dans l'acide azotique étendu. Si l'on chauffe du phosphore rouge dans un tube scellé, purgé d'air, à 530°, la partie où se condense la vapeur étant maintenue à 447°, on obtient aussi une transformation en phosphore métallique, cristallin, noir-violacé.

Il résulte de l'ensemble des observations qu'il existe deux ou plusieurs variétés de phosphore rouge. L'aspect du produit obtenu dépend de la température à laquelle il a été soumis :

Préparé à 265° centigr., il ressemble au réalgar ;

— à 440° — il est orangé à cassure terne et grenue ;

— au-dessous de 500°, il redevient compact et prend une couleur gris-violacé.

Celui qui a été porté à 580° acquiert une cassure conchoïde et paraît avoir éprouvé un commencement de fusion ; à cette température, il cristallise. Quelquefois les cristaux d'un beau rouge sont groupés en géodes ; le plus souvent le phosphore qui s'est moulé dans le tube est amorphe à la surface, mais l'axe du cylindre est occupé par des cristaux très-déliés.

Voici, d'après MM. Troost et Hautefeuille, la densité des diverses variétés de phosphore rouge :

| Température de formation. | Densités. |
|---|---|
| 250° | 1,964 |
| 265° | 2,148 |
| 360° | 2,19 |
| 500° | 2,203 |
| 580° (cristallisé) | 2,34 |

Le phosphore rouge obtenu à 250° fond au-dessus de cette température et se transforme à 260°, à la pression ordinaire, en phosphore incolore qui distille. Le phosphore métallique est infusible et n'offre une tension appréciable qu'à partir de 260° ; sa chaleur spécifique est égale à 0,016681. Il conduit faiblement l'électricité ; son pouvoir conducteur peut être représenté par 0,00000123, celui de l'argent étant 100. Le phosphore rouge, sous toutes ses formes, est insoluble dans le sulfure de carbone et en général dans tous les dissolvants physiques du phosphore ordinaire ; il n'est pas vénéneux et n'offre ni saveur ni odeur.

La transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge et celle inverse du phosphore rouge en phosphore ordinaire, sont deux phénomènes qui peuvent se produire dans les mêmes conditions, et qui se limitent mutuellement. Il en résulte que, quelle que soit l'espèce de phosphore que l'on chauffe à une température convenable au-dessus de 250°, on arrive au même état final d'équilibre. La masse tend vers une limite dans les proportions relatives des deux modifications qui, une fois atteinte, ne peut plus être modifiée par une durée de chauffe plus longtemps prolongée.

Cette limite varie avec la température et avec l'espace offert à la vapeur de phosphore ordinaire au-dessus du corps amorphe. Si cet espace

est infini, la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire sera totale au delà de la température où les deux actions inverses peuvent se produire.

M. Lemoine a poursuivi avec soin l'examen de cette réaction; MM. Troost et Hautefeuille ont également publié des recherches sur cette question[1].

Nous donnerons un résumé des principaux résultats obtenus par ces savants. On est heureux, en effet, de trouver un cas particulier de transformations allotropiques si bien étudié et pouvant servir de type à l'histoire de ce genre de réactions.

Les expériences de M. Lemoine ont été faites à 440°, température constante obtenue par la vapeur de soufre bouillant. Un poids connu de phosphore ordinaire ou de phosphore rouge était introduit dans des ballons en verre vert remplis d'acide carbonique; on faisait le vide en chauffant vers 250° pour le phosphore rouge, puis on laissait rentrer de l'azote sous une pression connue, et l'on fermait le ballon. Avec le phosphore ordinaire, on portait à l'ébullition sous une pression de 15 à 20 millimètres, et l'on fermait lorsque l'eau adhérente était expulsée. Les ballons ainsi préparés étaient maintenus pendant le temps voulu à 440° dans l'appareil à vapeur de soufre de M. H. Sainte-Claire Deville. Après refroidissement, on ouvrait la pointe des ballons sous le sulfure de carbone, et l'on séparait le phosphore rouge par des lavages répétés avec ce dissolvant. Les deux phosphores ainsi isolés étaient desséchés et pesés séparément.

En chauffant pendant un temps suffisamment long des quantités de phosphore rouge variant de 30$^{gr}$ à 4$^{gr}$,9 par litre (volume du ballon ramené au litre), on constate que la proportion de phosphore ordinaire produite tend dans tous les cas vers une même limite, qui peut être atteinte au bout d'un temps plus ou moins long; cette limite est comprise entre 3$^{gr}$,4 et 3$^{gr}$,7 par litre. Mais, tandis qu'en employant 4$^{gr}$,9 de phosphore rouge par litre, la proportion de phosphore ordinaire augmente progressivement avec le temps, en restant toujours au-dessous de la limite jusqu'à ce que celle-ci soit définitivement atteinte, avec 16 ou 30 grammes de phosphore rouge par litre la transformation dépasse d'abord la limite définitive, et cela d'autant plus rapidement que la proportion de phosphore rouge est plus grande. Ainsi, avec 30 grammes par litre, la quantité de phosphore ordinaire formée en 35 minutes est

1. Lemoine Georges, *Études expérimentales sur la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore* (*Annales de Chimie et de Physique*, (4), t. XXIV, p. 129). — *Théorie des réactions simples limitées par l'action inverse; application à la transformation du phosphore* (*Annales de Chimie et de Physique*, (4), t. XXVII, p. 289). — Troost et Hautefeuille, *Étude sur les transformations isomériques et allotropiques* (*Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, (2), t. II, p. 267).

de $4^{gr},54$. Cette transformation atteint ainsi un maximum, puis intervient un phénomène inverse tendant à ramener une partie du phosphore ordinaire formé dans la première phase à l'état de phosphore rouge, et cela jusqu'à ce que l'on ait atteint la limite définitive, commune pour toutes les doses de phosphore dépassant 4 grammes par litre.

Les courbes représentées dans les figures 237 et 238 donnent une idée exacte de la marche du phénomène.

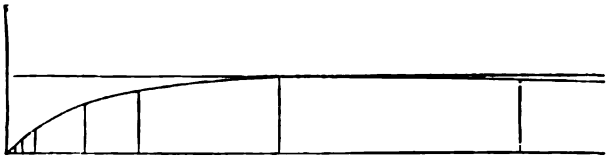


Fig. 237. — Transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire.

Ordonnées = quantités de phosphore rouge transformées en 8 heures avec des poids variables de phosphore rouge. — Abscisse = quantités de phosphore rouge mises en expérience. — Échelle = 2 milligrammes pour 1 gramme.

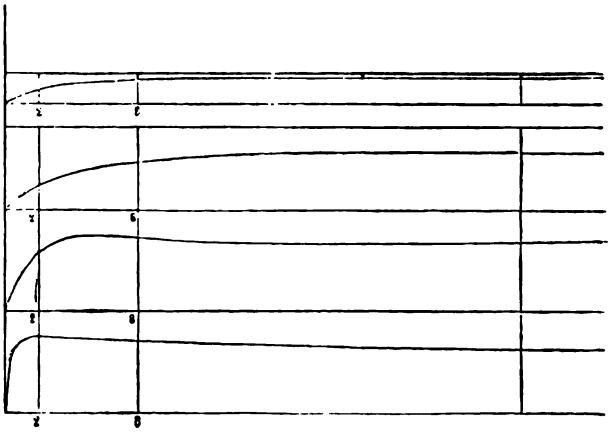


Fig. 238. — Courbes représentant les quantités de phosphore ordinaire produites au bout de différents temps de chauffe par une quantité constante de phosphore rouge.

Ordonnées = quantités de phosphore ordinaire produites. — Abcisses = heures. — Chaque courbe correspond à un poids différent de phosphore rouge initial, savoir : en allant de haut en bas, 1,8; 4,9; 16; 30 grammes par litre. — Échelle = 2 millimètres par heure et par gramme.

On voit donc que la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire, tout en offrant des résultats définitifs concordant avec ceux de la dissociation des corps solides tels que le carbonate de chaux, est néanmoins plus complexe. L'anomalie précédente peut s'expliquer en tenant compte des observations de MM. Troost et Hautefeuille, qui font une distinction entre la transformation allotropique d'un solide ou d'un liquide et celle que peuvent éprouver un gaz et une vapeur. *Le premier* phénomène est généralement beaucoup plus rapide que le

second, lorsqu'on a atteint les conditions de température où il se développe.

Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge dans un espace limité, à une température suffisamment élevée, il commence par se convertir partiellement en phosphore ordinaire, qui se vaporise; si cette vapeur était inapte à subir la transformation allotropique, on atteindrait promptement ainsi une tension égale à la tension de vapeur maxima pour la température de l'expérience, et la proportion de phosphore ordinaire trouvée à la fin serait proportionnelle à l'espace offert à cette vapeur, à la densité de la vapeur et à sa tension maxima pour la température de l'essai.

Les expériences de MM. Troost et Hautefeuille ont montré que la tension de transformation d'une vapeur est inférieure à la tension maxima pour toutes les températures, mais que le passage d'une vapeur saturée à la tension finale de transformation exige un temps d'autant plus grand que la température est moins élevée. La diminution de la quantité de phosphore ordinaire pendant la seconde phase de l'expérience de M. Lemoine est le résultat du retour de la vapeur de phosphore formée au début à la tension de transformation.

Voici, d'après les auteurs cités, les tensions maxima et les tensions de transformation du phosphore à diverses températures :

| Température. | Tensions maxima. Atmosph. | Tensions de transformation. Atmosph. |
|---|---|---|
| 360°. . . . . | 3,2 | 0,12 |
| 440°. . . . . | 7,5 | 1,75 |
| 487°. . . . . | » | 6,80 |
| 494°. . . . . | 18,0 | » |
| 503°. . . . . | 21,9 | » |
| 510°. . . . . | » | 10,08 |
| 511°. . . . . | 26,2 | » |
| 531°. . . . . | » | 16,00 |
| 550°. . . . . | » | 31,00 |
| 577°. . . . . | » | 56,00 |

L'expérience suivante de MM. Troost et Hautefeuille démontre nettement que la transformation de la vapeur de phosphore en phosphore rouge se fait d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Un tube vide d'air (fig. 239) scellé à la lampe et contenant du phosphore rouge en son milieu *m* est chauffé dans cette partie à 500° environ au moyen d'une grille G, tandis que les deux extrémités sont maintenues à des températures différentes et inférieures à 500°. La vapeur provenant du phosphore rouge se répand dans tout l'espace; elle vient se condenser dans l'extrémité la plus froide dès que sa tension dépasse la tension maximum correspondant à la température de cette partie de l'appareil M; l'une des extrémités est chauffée à 350° dans

la vapeur de mercure bouillant; l'autre à 324° dans la vapeur de bromure de mercure S. Au bout d'une heure et demie, la portion du tube portée à 350° offre un enduit rouge-orangé uniforme, tandis que l'autre

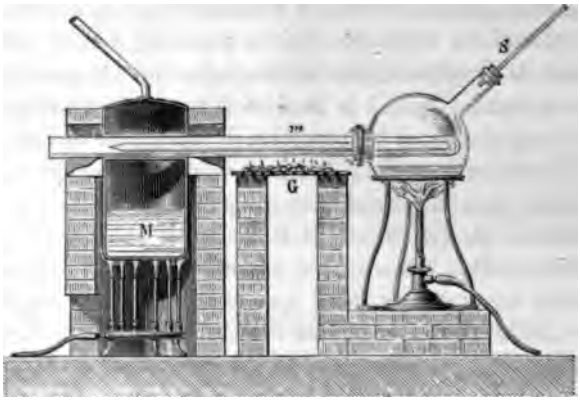



Fig. 259. — Expérience de MM. Troost et Hautefeuille sur le phosphore.

extrémité est restée intacte et ne présente que quelques gouttes de phosphore condensé.

M. Lemoine a également étudié avec soin la transformation inverse du phosphore ordinaire en phosphore rouge. La limite finale, comme on devait s'y attendre, est la même après un temps suffisant; mais la forme des courbes n'est pas identique.

| | Quantité de phosphore ordinaire. | |
|---|---|---|
| Temps de chauffe. | Phosphore rouge, 30 gr. par litre comme point de départ. gram. | Phosphore ordinaire, 30 gr. par litre, comme point de départ. gram. |
| 2 heures. . . . . | 4,75 | 5,04 |
| 8 — . . . . . | 4.04 | 4,00 |
| 17 — . . . . . | » | 3,07 |
| 25 — . . . . . | 3,09 | » |
| 24 — . . . . . | » | 3,00 |
| 32 — . . . . . | 3.07 | » |
| 47 — . . . . . | 3,07 | 3,06 |

Dans les conditions de température de l'expérience de M. Lemoine (440°) la transformation du liquide en phosphore amorphe n'est pas assez rapide pour qu'une partie du corps ne puisse pas se vaporiser, et que momentanément la tension de transformation ne soit pas dépassée. Ce n'est que plus tard que le retour à cette tension limite sera complet. A des températures plus élevées (550°) MM. Troost et Hautefeuille ont montré que l'on ne dépassait plus cette tension de transformation, parce que la conversion en phosphore rouge est plus rapide tant dans le liquide que dans la vapeur.

D'après M. Favre, 1 gramme de phosphore rouge, en se changeant phosphore ordinaire, absorbe 883 calories.

Selon M. Hittorf, le phosphore blanc porté à 280° développe en se transformant brusquement une élévation de température qui porte la masse à 370°.

Suivant Troost et Hautefeuille la chaleur de transformation d'un équivalent de phosphore blanc en phosphore rouge cristallisé serait de 1200 calories et celle du phosphore blanc en phosphore rouge amorphe varierait avec l'espèce de + 20 700 à — 100 (?). Ce dernier résultat semble peu admissible; il conduirait à l'existence d'une variété de phosphore rouge formée avec absorption de chaleur.

*Propriétés chimiques.* — Les propriétés chimiques du phosphore rouge ne sont pas essentiellement différentes de celles du phosphore ordinaire, en ce sens qu'il s'unit aux mêmes éléments en produisant des composés identiques; d'une manière générale, on peut dire que les combinaisons sont moins énergiques dans leurs effets et accompagnées de dégagements de chaleur moins considérables; cela se conçoit, puisque le phosphore rouge est du phosphore ordinaire qui a perdu de la chaleur. A la température ordinaire, l'air sec est sans action sur lui, et ce n'est que vers 250° qu'il commence à brûler au contact de l'oxygène. L'air humide détermine son oxydation lente, mais sans lueurs.

Le phosphore rouge s'unit assez facilement au chlore et au brome, mais sans incandescence, ainsi qu'à l'iode. Le soufre en fusion est sans action sur lui.

M. Gautier a récemment décrit des combinaisons oxygénées du phosphore qui par leurs caractères semblent se rattacher à la modification rouge. Il en résulterait que cette modification peut, dans certains cas, se transmettre à des composés.

*Usages.* — On a proposé de substituer le phosphore rouge amorphe au phosphore ordinaire dans la fabrication des allumettes. Son emploi a l'avantage de faire disparaître les dangers d'empoisonnement et d'incendie résultant de l'usage du phosphore ordinaire.

Les allumettes amorphes sont autrement constituées que les allumettes ordinaires : l'extrémité soufrée ou paraffinée du morceau de bois n'est pas recouverte de pâte phosphorée, mais porte une préparation à base de chlorate de potasse, de bioxyde de plomb et de sulfure d'antimoine. Le phosphore amorphe en poudre mélangé à du verre pilé est fixé en couche mince sur une lame de carton collée au revers de la boîte. Le frottement de l'allumette contre cette couche développe l'ignition de la préparation oxydante.

## Arsenic.

Les philosophes anciens, Aristote, Théophraste, Dioscoride, connaissaient certains composés arsénicaux, tels que les sulfures (orpiment, réalgar), qui portent dans leurs écrits le nom de σανδαράχη, d'ἀρσενικόν.

Geber au quatrième siècle, Albert le Grand au treizième, Basile Valentin au quinzième et d'autres alchimistes font mention de l'arsenic métallique.

La découverte de ce corps simple remonte donc très-loin. C'est Brandt qui en 1733 en donne la meilleure description.

*Propriétés physiques.* — L'arsenic est un corps solide, à éclat métallique prononcé, de couleur blanc-grisâtre. Il cristallise facilement par sublimation, en rhomboèdres aigus d'un angle de 85° 4′; les cristallisations sont généralement confuses.

L'arsenic est cassant et facile à pulvériser.

Sa densité est égale à 5,75 (5,96 Guibourt; 5,53 Karsten; 5,59 Ludwig).

A la pression ordinaire, il se volatilise sans fusion préalable.

A une forte pression et en vase clos, il se liquéfie au-dessous du rouge sombre. Sa vapeur est jaune-citron (Leroux); elle n'est odorante que lorsqu'il y a oxydation simultanée.

La densité de vapeur de l'arsenic prise à 564° est égale à 10,20 par rapport à l'air, et à 147,3 par rapport à l'hydrogène.

Prise à 860°, elle est égale à 10,6 par rapport à l'air, et à 153 par rapport à l'hydrogène.

Elle correspond donc à 1/2 volume pour un équivalent ou atome d'arsenic.

La chaleur spécifique de l'arsenic solide est égale à 0,081.

L'étincelle d'une bouteille de Leyde éclatant entre des pôles d'arsenic fournit à l'examen spectroscopique un spectre dont les principales raies ont pour longueurs d'onde : α 616,9 (vive); β 611,0 (vive); γ 602,1 (faible); δ 565,1 (vive); ε 555,8 (vive); ξ 549,8; η 533,2 (fig. 240).

L'arsenic métallique est insoluble dans l'eau et en général dans tous les dissolvants neutres.

*État naturel.* — On trouve l'arsenic en combinaison avec certains métaux, arséniures de fer, de cobalt, de nickel, ou avec du soufre et des métaux, sulfarséniures. Les sulfures d'arsenic naturels, orpiment et *réalgar*, sont également assez abondants; enfin on rencontre l'arsenic

petites masses bacillaires
es.

*ation.* — Le métal s'ob-
la calcination de l'arsénio-
e fer ou *mispickel*, qui
erai d'arsenic le plus abon-
pération se pratique dans
dres en argile réfractaire
ar rangées dans des four-
alère. Les orifices des cy-
mmuniquent avec des tu-
où l'arsenic vient se con-
reste du sulfure de fer
areil distillatoire.
t aussi sublimer un mé-
charbon et d'acide arsé-
purification s'opère par
ublimation, dans des cor-
rès.

*étés chimiques.* — L'arse-
roche beaucoup du phos
mme lui il s'oxyde lente
ontact de l'air humide ou
uence de l'oxygène dis-
l'eau; dans l'air sec il se
u contraire intact. Chauffé
s du rouge sombre, dans
oxygène, il s'enflamme et
une flamme livide blan-
veloppant une odeur d'ail
rmissant de l'acide arsé-

Berzélius, il existe deux
ons de l'arsenic. Celle qui
se contre des parois froi-
ussière grise est très-oxy-
ndis que l'arsenic plus
se dépose sur une surface
longtemps chaude est
moins altérable. Il est pos-
la différence de cohésion
ause de cette divergence.

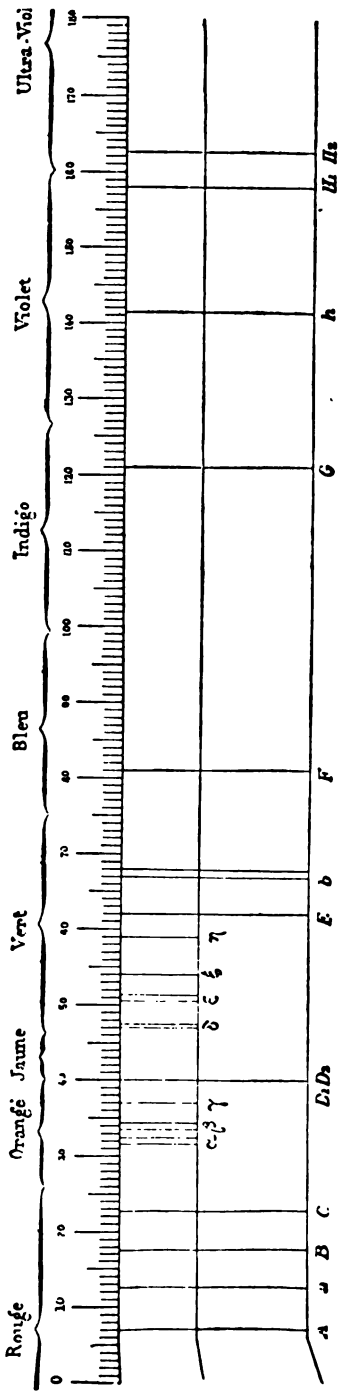



Fig. 240. — Arsenic.

Dans tous les cas on ne constate pas entre ces deux états des caractères nettement tranchés, comme entre le phosphore ordinaire et le phosphore rouge.

Ludwig a indiqué un bon moyen de rendre à l'arsenic métallique l'éclat perdu au contact de l'air. Dans un tube en verre fermé par le bas on introduit quelques parcelles d'iode et l'on recouvre avec des fragments d'arsenic.

En chaufiant quelques instants, il se forme un sublimé d'iodure et d'oxyiodure, et le métal devient brillant.

L'arsenic s'unit facilement et directement au soufre, au sélénium, au tellure, aux éléments de la famille du chlore et à la plupart des métaux; on connaît une combinaison hydrogénée, mais qui est peu stable et ne se forme qu'en mettant les éléments en présence à l'état naissant.

L'acide chlorhydrique est sans action sur lui à l'abri de l'air; avec le concours de l'oxygène, il peut se former du chlorure d'arsenic. L'acide azotique l'attaque énergiquement et donne de l'acide arsénique; l'acide sulfurique concentré et chaud l'oxyde et le transforme en acide arsénieux, en même temps qu'il se produit de l'acide sulfureux.

Fondu avec de l'hydrate de potasse, l'arsenic s'oxyde; il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient un mélange d'arsénite et d'arséniure de potasse. Cette réaction est comparable, dans une certaine mesure, à celle des alcalis sur le phosphore; mais on n'obtient pas de composé analogue à l'acide hypophosphoreux.

*Équivalent et poids atomique.* — L'équivalent se confond avec le poids atomique. L'isomorphisme bien constaté des arséniates et des phosphates ainsi que le rapport 3:5 que l'on observe entre les quantités d'oxygène unies à un même poids d'arsenic dans l'acide arsénieux et dans l'acide arsénique, rapport qui se retrouve pour les acides phosphoreux et phosphorique, ne laissent aucun doute sur les formules à attribuer aux deux oxydes d'arsenic, $As^2O^3$, $As^2O^5$ ou $AsO^3$, $AsO^5$.

Berzélius distilla un poids connu d'acide arsénieux, avec un excès de soufre, dans un petit appareil permettant à l'acide sulfureux de se dégager. La perte de poids donnait la quantité d'acide sulfureux fournie. On a

$$[2\,As^2O^3 + 9\,S = 3\,SO^2 + 2\,As^2S^3].$$
$$2\,AsO^3 + 9\,S = 3\,SO^2 + 2\,AsS^3.$$

Si l'on connaît l'équivalent ou le poids atomique du soufre, on peut calculer, d'après l'équation, l'équivalent de l'arsenic, puisque $3\,SO^2$ correspondent à 2 As. L'expérience donne As = 75,1. Pelouze et M. Dumas

t arrivés au nombre 75, par l'analyse du trichlorure d'arsenic con-
ite comme celle du chlorure de phosphore. Ce nombre est générale-
nt adopté.

*Usages.* — L'arsenic métallique n'a que des applications très-res-
ntes en médecine vétérinaire et comme poison pour les mouches et
insectes.

Il agit surtout en se changeant lentement en acide arsénieux, au con-
t de l'air humide.

*Analyse.* — Il est très-facile de déceler des traces d'arsenic métal-
ue, en se fondant sur la volatilité de ce corps. Il suffit de chauffer le
duit avec précaution, dans un tube étroit traversé par un courant
t d'hydrogène. Le métal se sublime et vient se condenser dans les
rties plus froides, à quelque distance du point chauffé, sous forme
n anneau gris-noir, brillant. Cet anneau disparaît sous l'influence
chlore, en se changeant en chlorure d'arsenic; chauffé dans un cou-
t d'oxygène, il se transforme en acide arsénieux, qui se sublime sous
me d'un anneau blanc offrant de petits cristaux. L'arsenic se dissout
s l'acide azotique et la solution étant évaporée avec précaution à sec
s une petite capsule en porcelaine laisse une tache blanche d'acide
énique; celle-ci, touchée avec une goutte de nitrate d'argent, prend
e coloration rouge-brique, qui se développe surtout bien sous l'in-
ence de quelques vapeurs ammoniacales. Les anneaux d'arsenic sont
ssi solubles dans l'hypochlorite de soude.

On dose l'arsenic en le transformant en acide arsénieux ou en acide
sénique (voir ces corps); on peut aussi le peser directement, après
voir réuni en un anneau, par sublimation dans un courant d'hy-
rogène.

### Antimoine.

Le sulfure d'antimoine naturel était connu des anciens. Pline lui donne
nom de *stibium*, qui a été appliqué depuis au métal lui-même.

Les alchimistes se sont beaucoup occupés des combinaisons antimo-
ées. Basile Valentin parvint à isoler le métal à la fin du quinzième
ècle.

*Propriétés physiques.* — L'antimoine est un corps solide, blanc-
euâtre, à éclat métallique vif et brillant; il est dur et cassant, facile
pulvériser. Solidifié après fusion, il présente une structure cristalline
s-prononcée, avec un clivage conduisant à un rhomboèdre voisin du
be et dont l'angle est égal à 87° 35′. La surface du métal offre l'appa-
nce de feuilles de fougère.

Sa densité est égale à 6,715 (6,702 à 6,86); il fond à 450° et se
latilise au rouge vif.

On peut le distiller dans un courant d'hydrogène.

Sa dilatation entre 0 et 100° est de 0.0033.

Sa conductibilité calorifique est égale à 21,5, celle de l'argent étant égale à 100.

Sa conductibilité électrique est égale à 4.29 à 19°, celle de l'argent étant 100 à 0°.

Sa chaleur spécifique est égale à 0.0507.

L'étincelle d'une bouteille de Leyde éclatant entre des pôles d'antimoine donne un spectre formé de nombreuses raies brillantes. Les principales ont pour longueurs d'onde : α 630.1 ; β 612.9 (vive) ; γ 607,[illegible] (vive) : ζ 600.3 (très-vive) : 591,0 : 589,4 ; ε 563.8 ; ξ 556.7 ; τ 546,3 [illegible] 0 471,1 (vive) : 455.2 (fig. 241).

C. Gore (*Chem. Soc. Journ.*, (2), t. I, p. 365) a signalé une modification allotropique à laquelle il donne le nom d'antimoine amorphe, et que l'on obtient par l'électrolyse de solutions de chlorure, de bromure ou d'iodure d'antimoine. Il convient, pour réussir, d'employer un courant faible et constant, tel que celui qui résulte d'une batterie de trois éléments de Smée ou de Grove, ainsi que des solutions fortement acides. En électrolysant une solution de 1 partie d'oxyde d'antimoine dans 5 à 6 parties d'acide chlorhydrique d'une densité égale à 1,12, le courant doit avoir une force telle, que le poids du métal déposé par heure, sur une surface de 9 centimètres carrés, soit supérieur à 0gr,045 ; à partir de cette limite et au-dessous, l'antimoine se sépare à l'état cristallin et gris. Avec le bromure d'antimoine (1 partie d'oxyde dissous dans 10 parties d'acide bromhydrique d'une densité de 1.3), le poids de métal précipité par heure pour 9 centimètres carrés doit atteindre de 0gr,194 à 0gr,324 ; avec l'iodure (1 partie d'oxyde d'antimoine dissous dans 15 parties d'acide iodhydrique d'une densité de 1,25) il doit atteindre 0gr,0648.

L'électrode négative peut être en cuivre, en argent ou en platine.

L'antimoine amorphe obtenu avec le chlorure se présente sous forme de plaques brillantes et d'un blanc d'argent, qui font explosion par le choc ou le frottement avec un corps dur, avec développement de chaleur et quelquefois de lumière. Ce phénomène est accompagné de la production d'un nuage de vapeurs blanches, que l'on doit attribuer à du chlorure d'antimoine interposé et volatilisé au moment de la transformation. Celle-ci se produit aussi brusquement vers 96 à 99° ou quand on touche le métal froid avec un fil métallique rouge. La densité de l'antimoine amorphe retiré du chlorure est égale à 5.8.

Les propriétés des dépôts amorphes obtenus avec le bromure ou l'iodure diffèrent entre elles et de celles du produit précédent. Ainsi, avec le bromure la densité n'est que de 5,44 ; le dépôt est plus mat et moi

l ne se transforme brus-
n antimoine cristallisé,
d'un fil de fer rougi, que
préalablement chauffé
160°, il fait spontané-
sion.
dure, on obtient un dépôt
leté, d'aspect faiblement
, d'une densité de 5,25,
modifie qu'à 176° ou à
'influence du contact d'un
que rougi. Le dégagement
au moment de la trans-
est moindre qu'avec les
uits précédents.
nsidère maintenant les
explosifs qu'il a obtenus
s combinaisons instables
ortions variables d'anti-
c les sels qui ont servi à

ntités de substances étran-
e séparent au moment de
varient de 6,3 à 22,2
La chaleur spécifique de
e amorphe serait plus
e celle du métal cristal-
31 au lieu de 0,0543.
d'après cela que la ques-
me de nouvelles expé-
que l'on ne peut encore
il existe, oui ou non,
ication amorphe de l'anti-
endant la première opi-
semble la plus probable.
*urel.* — Le minerai d'an-
plus abondant est le sul-
*bium*, exploité en Angle-
axe, en Suède, au Harz,
e, en Sibérie, à Bornéo
Puy-de-Dôme, l'Ariège,
la Vendée.

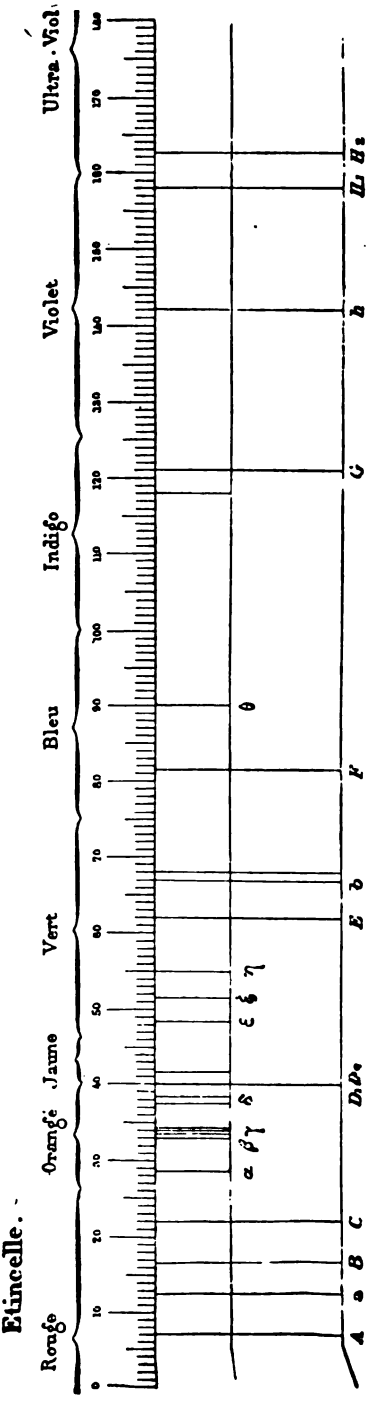



Fig. 241. — Antimoine.

Dans la province de Constantine, en Algérie, on a rencontré l'oxyde d'antimoine prismatique en proportions suffisantes pour permettre l'extraction du métal.

L'antimoine se rencontre aussi à l'état natif.

*Extraction.* — L'extraction du métal est une opération industrielle qui rentre dans la métallurgie. Nous nous contenterons d'en indiquer les principes.

Le minerai est chauffé pour séparer par fusion et décantation le sulfure de la gangue. Le sulfure pulvérisé est grillé dans un four à réverbère où il passe à l'état d'oxyde d'antimoine, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux. L'oxyde mélangé à du charbon est réduit par la chaleur. Le carbone enlève l'oxygène, et l'antimoine s'écoule à l'état liquide. On peut aussi réduire directement le sulfure ou le sulfo-antimoniate de soude en les fondant avec du fer, qui enlève le soufre et met l'antimoine en liberté. L'antimoine pur s'obtient en réduisant par le charbon l'oxyde chimiquement pur.

Pour purifier l'antimoine du commerce, on fond et on maintient fondu pendant une heure, dans un creuset de terre, un mélange de 16 parties de métal, 1 partie de sulfure d'antimoine et 2 parties de carbonate de soude sec. Après refroidissement, on refond le culot avec 1 1/2 partie de carbonate de soude pendant une heure, et on recommence une troisième fois avec 1 partie de carbonate. Pour réussir à enlever l'arsenic par ce moyen, il est nécessaire que l'antimoine contienne du fer, qui forme un sulfarséniure. En l'absence de ce métal, on doit incorporer à la masse 2 pour 100 de sulfure de fer. Il est convenable d'ajouter quelques fragments de salpêtre au carbonate de soude pendant la troisième fusion.

*Propriétés chimiques.* — L'antimoine est inaltérable à l'air sec ou humide, à la température ordinaire. Chauffé au rouge sombre, il s'oxyde et donne des fumées blanches d'oxyde qui se sublime en cristaux ou fleurs argentines d'antimoine. Le métal fortement chauffé au rouge vif dans un creuset, et projeté d'une certaine hauteur sur le sol, se divise en une multitude de globules qui brûlent en répandant une traînée blanche d'oxyde. Cette expérience est une des plus brillantes touchant la combustion des métaux. Le chlore, le brome, l'iode, le soufre s'unissent directement à l'antimoine. Par l'ensemble de ses propriétés chimiques, il se rapproche de l'arsenic, et comme lui il forme indirectement une combinaison peu stable avec l'hydrogène.

L'antimoine s'unit à un grand nombre de métaux et donne des antimoniures.

L'acide azotique l'oxyde énergiquement en le convertissant en acide antimonique ou en oxyde intermédiaire $SbO^2$. L'acide sulfurique concentré et chaud l'attaque avec dégagement d'acide sulfureux et produc-

tion de sulfate d'antimoine. L'acide chlorhydrique concentré n'agit que sur le métal très-divisé.

Les alcalis caustiques sont inactifs. Les polysulfures alcalins transforment l'antimoine en sulfo-antimoniates solubles.

*Usages.* — L'antimoine ne sert qu'à la préparation de quelques alliages ; celui des caractères d'imprimerie est formé de 1/5 d'antimoine et de 4/5 de plomb. Les combinaisons antimoniées, dont quelques-unes se font en partant du métal, ont reçu, comme nous le verrons, des applications variées, surtout en médecine.

*Équivalent, poids atomique.* — Dans les trois oxydes de l'antimoine, les quantités d'oxygène sont entre elles comme les nombres 3, 4, 5 ; de plus, l'antimoine est isomorphe avec l'arsenic, ce qui conduit aux formules

$$\left\{\begin{array}{l}[Sb^2O^3]\\ SbO^3\end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l}[Sb^2O^5]\\ SbO^5\end{array}\right.$$

pour les deux oxydes extrêmes, et

$$\left\{\begin{array}{l}[SbO^2 \text{ ou } Sb^2O^4]\\ SbO^4\end{array}\right.$$

pour l'oxyde intermédiaire.

C'est ce dernier corps que l'on obtient en traitant l'antimoine par l'acide azotique pur, en distillant l'excès d'acide et en calcinant doucement le produit jusqu'à ce qu'il devienne blanc par le refroidissement. L'augmentation de poids éprouvée dans ces circonstances par une dose connue de métal a conduit Berzélius au nombre 129.

M. Dumas, après avoir essayé de déterminer l'équivalent en réduisant l'oxyde ou le sulfure par l'hydrogène ou en oxydant le métal par l'acide azotique, et n'avoir obtenu par cette voie que des résultats discordants, s'est arrêté à l'analyse du beurre d'antimoine ou protochlorure $SbCl^3$.

Le composé pur est dissous dans l'eau acidulée d'acide tartrique et la dissolution est précipitée par le nitrate d'argent ; le chlorure d'argent insoluble qui se sépare est pesé. Les résultats obtenus le conduisirent au nombre 122, qui a été adopté pendant longtemps. Cette question a été récemment reprise par Cooke (*Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, nouvelle série, t. V). L'analyse du chlorure lui donna d'une manière constante le nombre 122 déjà trouvé par M. Dumas et par M. Dexter, tandis que celles du sulfure, du bromure et de l'iodure d'antimoine ont donné pour la valeur du poids atomique le nombre 120. La différence tient à la difficulté insurmontable que l'on rencontre à obtenir le chlorure exempt d'oxychlorure. La valeur 120 pour le poids atomique doit être admise, d'après les expériences de Cooke.

*Analyse.* — Lorsque l'antimoine n'est pas en quantité suffisante et à l'état de pureté convenable pour qu'on puisse le caractériser par ses propriétés physiques, il est nécessaire de le transformer en combinaison oxygénée soluble, dont on détermine la nature comme nous le verrons plus tard (oxyde d'antimoine).

On y arrive toujours facilement en traitant la substance par l'eau régale ou par l'acide nitrique, en évaporant à sec et en traitant ensuite par le tartrate d'ammoniaque : la solution fournit avec l'hydrogène sulfuré un précipité orangé, et donne dans l'appareil de Marsh de l'hydrogène antimonié.

## Bismuth.

Basile Valentin, au quinzième siècle, est le premier auteur qui parle avec clarté du bismuth. « De même que l'antimoine prend place entre l'étain et le plomb, le bismuth se range entre l'étain et le fer. »

Pott, J. Geoffroy et Bergman firent connaître ses propriétés les plus saillantes.

*Propriétés physiques.* — Le bismuth est un corps solide, blanc, avec reflets rougeâtres, d'un éclat métallique prononcé ; il est dur et cassant quand il n'est pas tout à fait pur, mais possède un certain degré de malléabilité s'il est exempt de toute substance étrangère.

La densité du bismuth cristallisé est égale à 9,935 ; celle du métal trempé est égale à 9,677 ; elle diminue par la compression.

Le bismuth fond en se dilatant à 247° (264° selon Rudberg) ; il est volatil à une haute température et peut être distillé dans un courant d'hydrogène au rouge.

Sa texture est cristalline, lamelleuse. On peut facilement obtenir le bismuth cristallisé en belles trémies assez semblables par leur forme et leur volume à celles du chlorure de sodium. A cet effet, on liquéfie le métal dans une capsule, en opérant sur plusieurs kilogrammes à la fois. Le liquide est abandonné au repos et à un refroidissement lent.

Lorsque la cristallisation commence et qu'il s'est formé à la surface du bain métallique une croûte solide assez épaisse, on perce celle-ci avec un fer rouge et l'on fait écouler l'excédant de liquide. Si l'on a saisi le moment propice, on met ainsi à nu une belle géode de cristaux irisés par une oxydation superficielle.

Les cristaux de bismuth sont des rhomboèdres (système hexagonal) très-voisins du cube, avec un angle de 87° 40′.

Le métal est insoluble dans tous les dissolvants neutres.

L'étincelle de la bouteille de Leyde, éclatant entre des pôles de bismuth, donne un spectre dont les principales raies sont les suivantes :

(vive); β 605,7 (vive);
(vive); 581,6; ε 571,7;
ive); η 527,0 (très-vive);
(très-vive); μ 514,4 (très-
512,4 (très-vive); π 499,3
472,2 (très-vive); ρ 456,0;
425,9 (fig. 242).
étincelle d'induction écla-
surface des solutions de
bismuth, on a les raies :
ve); 520,8; 472,2 (très-
1,8.
ductibilité calorifique, va-
reste suivant la direction
e, est égale à 61, celle de
étant 100.
ductibilité électrique est
par les nombres 1,19
atthiessen), 1,8 à 0° (Wi-
t Franz), celle de l'argent
).
leur spécifique est 0,3084;
ficient de dilatation est
1. Le métal est diamagné-

*aturel.* — Le bismuth se
énéralement à l'état libre
natif) dans des filons, dans
ns primitifs ou de transition
schistes argileux); sous
ne, il accompagne les mine-
obalt, de nickel et d'argent
ge, Saxe; Angleterre).
tres minerais de bismuth
yde, le sulfure, le tellu-
sulfures de bismuth, de
de plomb.
*action* du métal natif est
ation très-simple; il s'a-
séparer de sa gangue et,
ile fusion, on y arrive par
seul de la *chaleur.*

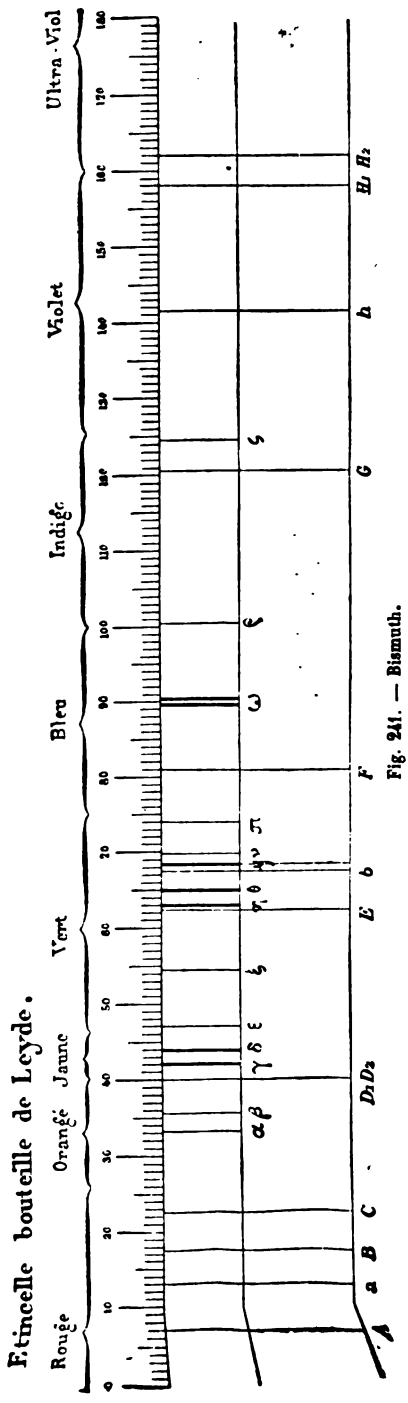



Fig. 241. — Bismuth.

Le minerai est placé dans des cylindres en fonte B, légèrement inclinés et chauffés dans un four AD; le métal fond et s'écoule par l'orifice inférieur C (fig. 243).

Dans le traitement de certains minerais plombifères pauvres en bismuth, on obtient du plomb bismuthifère. La séparation peut s'effectuer en utilisant l'oxydabilité du plomb, qui est plus grande que celle du

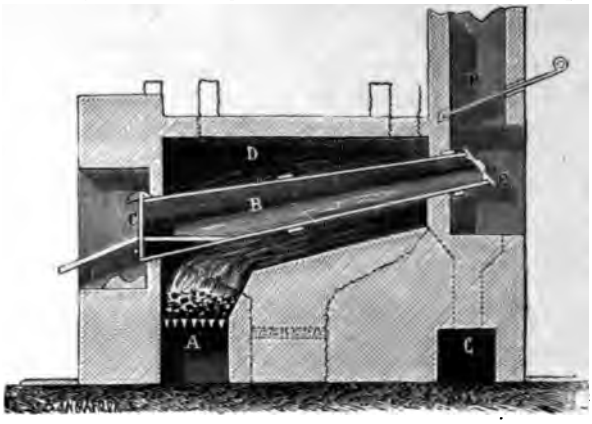



Fig. 243. — Extraction du bismuth.

bismuth. Ainsi, en oxydant cet alliage, on obtient d'abord de la litharge pure, puis un mélange de litharge et d'oxyde de bismuth; il reste du bismuth. De même, en réduisant par une quantité insuffisante de charbon de la litharge chargée d'oxyde de bismuth, c'est ce dernier métal qui est mis en liberté le premier.

Le bismuth du commerce n'est jamais pur : on le débarrasse en grande partie des substances étrangères (arsenic, fer, plomb) qui l'accompagnent, en le maintenant fondu sous une couche de salpêtre ou d'un mélange de carbonate de soude et de soufre, et en remuant constamment la masse.

La réduction de l'oxyde de bismuth par le charbon fournit le métal pur.

*Propriétés chimiques.* — Le bismuth ne s'altère pas sensiblement au contact de l'air sec ou humide, à la température ordinaire.

Chauffé fortement en présence de l'oxygène, il se convertit en oxyde. Ainsi au chalumeau, dans la flamme oxydante, on voit le métal se changer en un enduit brun qui forme auréole autour du globule fondu.

Le chlore, le brome, l'iode, le soufre s'unissent directement à ce corps.

Il est peu attaqué par l'acide chlorhydrique, même concentré; l'acide sulfurique concentré et chaud le convertit en sulfate avec dégagement

eux. Ses meilleurs dissolvants chimiques sont l'acide ni-
u régale. Avec le premier on obtient du nitrate de bis-

·ique concentré d'une densité de 1,4 l'attaque énergique-
l suffit de le toucher avec une lame de platine pour le
et faire cesser la réaction, qui recommence dès que l'on
tine (Andrews).
aît pas de combinaison hydrogénée du bismuth.
· Il sert à la préparation du sous-nitrate employé en méde-
, de plus, dans la composition de certains alliages pour
ıge fusible de Newton, dont le point de fusion est à 94°, 5,
rties de bismuth, 5 parties de plomb et 2 parties d'étain ;
ɜt, qui fond à 93°, contient 2 parties de bismuth, 1 partie
partie d'étain.
ties de bismuth, 2 parties d'étain et 3 parties de plomb, on
ɜtal fondant à 91°,6.
. *Poids atomique.* — Le bismuth suit la série d'oxyda-
ıic et de l'antimoine, et la formule de son oxyde est

$$\begin{cases} [Bi^2O^3] \\ BiO^3 \end{cases}$$

ɜterminer l'équivalent ou le poids atomique en cherchant
n de poids éprouvée par une quantité connue de métal con-
ɜ. Le corps est dissous dans l'acide nitrique; la solution est
c et le résidu est calciné et pesé.
ı a trouvé ainsi pour la valeur de Bi le nombre 212,86.
du chlorure de bismuth préparé directement, analyse con-
celles des chlorures d'arsenic et d'antimoine, M. Dumas
: nombres 210,5 à 210,0. Ce dernier nombre (210) a été

— Lorsque le métal ne peut être nettement reconnu et ca-
ses propriétés physiques, le plus simple est de le convertir
le dissolvant dans l'acide nitrique et de rechercher les ca-
·tiques des sels de bismuth (voyez *Sels de bismuth*). Pour
us renvoyons également aux sels.

# CHAPITRE V

## CINQUIÈME FAMILLE

### REPRÉSENTANT UNIQUE : LE BORE

---

Le bore a été rangé par divers savants, notamment par MM. Deville et Wœhler, dans la famille du carbone et du silicium.

Un semblable rapprochement n'est fondé que sur quelques analogies de propriétés physiques et sur des similitudes apparentes de propriétés chimiques, mais il est en contradiction formelle avec l'ensemble des caractères chimiques, et surtout avec les types des combinaisons binaires de ces éléments. Dans son mémoire sur les équivalents, M. Dumas dit que rien ne prouve que le bore, le silicium et le carbone appartiennent à la même famille, et se montre avec raison très-disposé à séparer le bore du silicium.

La comparaison des formules des composés binaires correspondants, formules établies par la capacité de saturation et la densité de vapeur, ne laisse aucun doute à cet égard :

$$\begin{array}{lll} Bo^2O^3 & SiO^2 & CO^2, \\ BoCl^3 & SiCl^4 & CCl^4, \\ BoFl^3 & SiFl^4 & CFl^4, \\ BoBr^3 & SiBr^4 & CBr^4. \end{array}$$

Le bore ne s'unit pas à l'hydrogène, tandis que le silicium et le carbone forment avec cet élément des combinaisons du type $SiH^4$, $CH^4$.

Dans une classification naturelle, le bore trouverait plutôt sa place à côté de l'aluminium.

### Bore.

Le radical de l'acide borique a été isolé presque simultanément par Gay-Lussac et Thénard en France, et par H. Davy en Angleterre, en réduisant l'acide borique par le potassium.

ıs, et plus tard MM. H. Sainte-Claire Deville et Wœhler com-
'histoire de cet élément.

: procédé employé pour le retirer de ses combinaisons, le bore
ıhe ou cristallin. Gay-Lussac, Thénard et Berzelius l'ont vu et
ıs la première forme; MM. Deville et Wœhler ont découvert le
tallisé ou diamant de bore.

*re amorphe. Préparation.* — Gay-Lussac, Thénard et Davy
ıit réagir le potassium sur l'acide borique, sous l'influence de la
rouge. On introduit dans un petit creuset de fer, muni d'un
e, des couches alternatives d'acide borique rendu anhydre par
ɔn préalable et grossièrement pulvérisé à l'abri de l'humidité,
ɣments de potassium aplatis. Le creuset étant chauffé à l'aide
mpe à double courant, la réduction s'opère tranquillement et
ıgement de lumière. Si l'acide borique n'est pas entièrement
bserve une lumière intense et une production de gaz. Après re-
nent, la masse est traitée par l'eau froide, qui dissout l'acide
et le borate de potasse et laisse le bore, que l'on sépare par des

ius préparait le bore amorphe en réduisant par le potassium le
e de potasse anhydre, sel que l'on obtient en saturant à froid
uorhydrique liquide par de l'acide borique et en versant la
goutte à goutte dans une solution de fluorure de potassium, tant
forme un précipité. Celui-ci est bien lavé et séché au rouge.
ıngé avec du potassium dans un tube de fer fermé par un bout.
fe au rouge, la réaction s'opère tranquillement, et en reprenant
ı on dissout le fluorure de potassium, tandis que le bore reste.
ıt d'employer un léger excès de potassium, afin d'utiliser tout
ɔrate, peu soluble et difficile à éliminer par lavage.

Deville et Wœhler (*Annales de Chimie et de Physique*, (3),
. 64) préparent le bore amorphe par un procédé très-simple
pide, qui n'est, du reste, qu'une modification de celui de Gay-

ınd 10 parties d'acide borique fondu et grossièrement concassé,
mêle avec 6 parties de sodium en morceaux; on projette le tout
creuset de fonte rougi au feu, et l'on recouvre aussitôt la masse
5 parties de sel marin, puis on ferme le creuset avec un cou-
fonte. Il faut éviter avec soin l'introduction de toute substance
qui fournirait du silicium difficile à séparer du bore. Grâce
on du sel marin, la scorie de borax et d'acide borique devient
e et perd sa viscosité. La réaction est terminée quand, après
e crépitation, la masse est fondue; on l'agite avec une tige de
ı coule dans l'eau fortement acidulée à l'acide chlorhydrique

et contenue dans une terrine profonde. La scorie se divise en fragments très-petits, dont toutes les matières, grâce au sel marin, se désagrègent rapidement dans l'eau acide, de sorte que les parties les plus denses du bore se réunissent au fond, tandis que le reste se maintient en suspension. On décante sur un filtre et on lave avec de l'eau acidulée d'abord, puis avec de l'eau pure. A ce moment, une partie du bore passe toujours au travers du filtre. Les eaux troubles peuvent être recueillies et acidulées, ce qui fournit un dépôt de bore floconneux très-divisé. Le bore doit être séché sur des briques poreuses, à la température ordinaire. La moindre élévation de température suffirait pour en amener quelques parties à l'incandescence, par suite d'une modification moléculaire qui s'opère avec dégagement de chaleur et de lumière, et qui entraînerait la combustion de la masse.

Le passage du bore amorphe à travers les filtres s'observe dans tous les procédés décrits plus haut, lorsqu'on a enlevé par lavage la majeure partie des sels ou de l'acide. Il est dû à une pseudosolution du corps très-divisé et probablement hydraté. On l'empêche en continuant les lavages avec une solution de sel ammoniac, que l'on enlève ensuite par des lavages à l'alcool.

La dissolution du bore dans l'eau est jaune-verdâtre; évaporée à siccité, elle laisse une croûte translucide, d'un vert jaunâtre, devenant opaque par une dessiccation complète; elle se fendille alors et finit par se résoudre en une poudre grossière, semblable à celle du bore plus dense resté sur le filtre.

Le bore amorphe constitue une poudre brun-verdâtre, excessivement ténue, tachant fortement les doigts et ne conduisant pas l'électricité. Sa chaleur spécifique est égale à 0,255 (H. Kopp). Il est insoluble dans l'eau acidulée, l'alcool et l'éther, un peu soluble dans l'eau pure. Chauffé au rouge dans un gaz inerte, il se contracte, devient plus foncé, assez dense pour tomber au fond de l'acide sulfurique et perd sa solubilité dans l'eau, en prenant quelquefois une couleur brun-chocolat qui permettrait de le confondre avec le silicium; en même temps il acquiert une plus grande résistance aux réactifs chimiques. Ainsi il ne s'enflamme plus spontanément au contact du gaz chlore, comme le fait le bore floconneux et léger.

2° *Bore cristallisé ou diamant de bore*[1]. — Le bore amorphe prend naissance toutes les fois que l'on réduit un composé binaire de cet élément, oxyde, fluorure, chlorure, par un métal alcalin qui, n'étant pas susceptible de le dissoudre, le laisse dans l'état moléculaire sous lequel il se sépare au moment de la réaction. En opérant, au contraire, la réduc-

1. Wœhler et Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LII, p. 69.

tion au moyen d'un métal fixe, tel que l'aluminium employé en excès, le bore mis en liberté s'y dissout à haute température et se sépare en cristallisant par refroidissement.

Les auteurs emploient le procédé suivant :

On met dans un creuset de charbon de cornue 80 grammes d'aluminium en gros morceaux et 100 grammes d'acide borique fondu en fragments. Le creuset de charbon est introduit avec de la brasque dans un creuset en plombagine de bonne qualité et le tout est mis dans un fourneau à vent pouvant fondre facilement le nickel pur. On maintient la température à son maximum pendant cinq heures environ, en ayant bien soin d'enlever avec un ringard les scories qui obstruent la grille. Après refroidissement, on casse le creuset et on y trouve deux couches distinctes : l'une vitreuse, composée d'acide borique et d'alumine; l'autre métallique, caverneuse, gris de fer, hérissée de cristaux reconnaissables à leur éclat. C'est de l'aluminium imprégné dans toute sa masse de cristaux de bore adamantin. La partie métallique est traitée par une lessive de soude moyennement concentrée et bouillante, qui dissout l'aluminium, puis par l'acide chlorhydrique, qui enlève le fer, enfin par un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique, pour éliminer des traces de silicium.

Le bore ainsi isolé est encore mélangé à des plaques d'alumine, qu'on enlève en partie mécaniquement et, quand cela n'est pas possible, au moyen du procédé suivant : Le bore mélangé d'alumine est fondu avec de l'acide phosphorique vitreux, au rouge, dans un creuset en porcelaine, en ayant soin de s'arrêter lorsqu'il commence à se dégager de l'hydrogène. La masse, encore pâteuse, retirée du creuset, est traitée par l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique; le résidu est chauffé au rouge sombre avec de la potasse monohydratée; enfin on reprend par l'eau, qui dissout un mélange de phosphate et d'aluminate de potasse; le bore restant est digéré avec de l'acide chlorhydrique, puis lavé à l'eau.

Les cristaux de bore varient dans leur couleur, leur éclat et aussi dans leur forme, suivant les conditions de l'expérience. Ces modifications semblent correspondre à des différences de composition; en effet, le diamant de bore contient toujours du carbone et souvent des proportions notables d'aluminium; il ne représente donc pas l'élément pur, comme on aurait pu s'y attendre.

Le bore adamantin offre des couleurs très-différentes, depuis le rouge grenat, foncé au point de produire l'opacité, même sous une faible épaisseur, jusqu'au jaune de miel presque incolore. Par son éclat et sa réfringence il est comparable au diamant; il est à présumer que si l'on obtenait le bore incolore et en gros cristaux, il présenterait exactement l'aspect du diamant, avec tous ses jeux de lumière réfléchie et réfractée.

MM. Deville et Wœhler signalent trois variétés distinctes de diamant de bore.

Une première est en lames, d'un éclat métallique au moins égal à celui du diamant; elles paraissent noires et opaques et n'offrent de transparence que dans les portions les moins épaisses du cristal. Ces lames sont clivables et assez fragiles; leur dureté est considérable; elles sont formées de

| | |
|---|---|
| Bore | 97,6 |
| Carbone | 2,4 |
| | 100,00 |

Une seconde variété constitue des cristaux parfaitement limpides et transparents, groupés sous forme de prismes longs et échancrés, de manière à figurer les dents d'une scie; leur éclat adamantin est très-grand, mais leur dureté est un peu moindre que celle de la première espèce. Les acides, et surtout l'eau régale, ne semblent pas tout à fait dépourvus d'action, comme sur les cristaux précédents.

La forme cristalline est le prisme droit à base carrée, dont les paramètres sont dans le rapport de 1 pour les axes horizontaux à 0,578 pour l'axe vertical. Les formes simples sont deux octaèdres (1 . 1 . 1) (2 . 2 . 1) appuyés sur les arêtes de la base, et deux prismes (1 . 1 . 0) (1 . 0 . 0). D'après la mesure des angles :

| | |
|---|---|
| 1 . 1 . 0 sur 2 . 2 . 1 | = 31° 35′ |
| 2 . 2 . 1 sur 1 . 1 . 1 | = 19° 27′ |
| 1 . 1 . 1 sur 1 . 1 . 1 (faces adjacentes) | = 77° 50′ |
| 1 . 1 . 1 sur 1 . 1 . 1 (faces alternantes) | = 53° 2′ |
| 1 . 0 . 0 sur 1 . 0 . 0 (faces adjacentes) | = 45° |
| (faces alternantes) | = 90° |

Le bore est isomorphe avec l'étain, le seul des métaux qui ne soit pas cubique ou rhomboédrique. Les angles sont les mêmes pour tous les cristaux, quelle que soit leur couleur, depuis le grenat jusqu'au jaune de miel.

La composition de ce bore est très-variable. L'analyse suivante donne une idée des proportions moyennes des corps qui y entrent; elle a été faite sur un très-bel échantillon :

| | |
|---|---|
| Carbone | 4,2 |
| Aluminium | 6,7 |
| Bore | 89,1 |
| | 100,00 |

La dose d'aluminium peut atteindre 13 pour 100; mais même alors elle est trop faible pour correspondre à une combinaison définie.

On obtient ces cristaux toutes les fois que l'on maintient l'acide bo-

: en contact avec un excès d'aluminium, à une haute température, un creuset de charbon de cornue pendant au moins cinq heures. plus dure de toutes les variétés de bore se prépare en épuisant à plu- s reprises l'action de l'acide borique en grand excès sur l'aluminium une température telle que tout l'acide borique soit volatilisé très- lement. Il reste dans le creuset une masse caverneuse, rouge-chocolat , hérissée de cristaux de bore d'un très-grand éclat, semblables à la té de diamant appelée *boort*. On ne parvient pas, dans ce cas, à rer le bore du corindon dont il est imprégné.

bore amorphe peut être transformé en bore cristallin. On brasque reuset de terre avec du bore amorphe, et on y introduit un morceau minium. A une température élevée, le bore se dissout dans l'alumi- n et cristallise par le refroidissement. La séparation s'effectue en lvant l'aluminium dans la soude caustique. L'expérience ne réussit ns certaines précautions. Pour éviter la formation facile de l'azoture ore, il faut envelopper le creuset d'un second creuset, en tassant l'espace annulaire une brasque composée d'un mélange de rutile le titanique) et de charbon. Le titane arrête l'azote qui tend à pé- er dans le vase intérieur, en même temps que le charbon s'empare 'oxygène.

ns la préparation du bore adamantin, on obtient toujours une cer : quantité de lamelles hexagonales de couleur jaune d'or cuivré, l'on considéra d'abord comme une variété graphitoïde de bore; lyse a montré que ces lamelles représentent du borure d'aluminium Al).

densité du bore cristallisé est égale à 2,68.

bore raye très-facilement le corindon; il raye et use les diamants lus durs lorsqu'il est employé en poudre sur une meule d'acier.

es dernières variétés de bore n'ont pas tout à fait la même dureté.

'après Regnault, la chaleur spécifique du bore adamantin prise à 7° est égale à 0,257.

elon Weber, cette chaleur spécifique varie avec la température, me celle du diamant:

| Températures. | Chaleurs spécifiques. |
|---|---|
| — 39°,6 | 0,1915 |
| + 26°,6 | 0,2382 |
| + 76°,7 | 0,2737 |
| + 125°,8 | 0,3669 |
| + 177°,2 | 0,3378 |
| + 233°,2 | 0,3663 |

est infusible et fixe, comme le bore amorphe; chauffé dans l'arc ique, il se gonfle à la manière du diamant.

Le spectre du bore n'est encore que très-incomplètement c l'étincelle éclatant dans la vapeur de chlorure de bore ou dans l rure donne une raie dont la longueur d'onde est égale à 581,0 en

L'acide borique dans la flamme donne les bandes suivantes : ; (vive) ; γ 519,2 (diffuse) ; ε 494,0 (diffuse) (fig. 244).

*État naturel.* — Le bore se rencontre sous forme d'acide libre, ou combiné soit à la chaux, soit à la soude (voyez *Acide b*

*Propriétés chimiques.* — Entre le bore cristallin et le bore a calciné et insoluble dans l'eau il n'existe pas de différences ess au point de vue chimique ; celles-ci résident dans une facilité moins grande à réagir, et s'expliquent par l'état de cohésion dis deux formes.

Le bore est combustible, et, comme pour le carbone, son o commence à une température d'autant moins élevée qu'il es compact. Le produit de la combustion étant fusible et fixe, les de bore non encore atteintes sont rapidement préservées par un vitreuse qui arrête toute oxydation ultérieure, en empêchant l' l'air.

Aussi est-il très-difficile d'oxyder complètement le bore, mê qui est amorphe et en poudre fine.

Au contraire, avec le chlore, qui s'unit de même directe bore, l'action se complète sans peine ; le chlorure de bore étan laisse toujours la surface de l'élément combustible nette et Ainsi les cristaux de bore s'enflamment au rouge dans une atr de chlore ; pendant la combustion, on observe le gonflement des cristaux qui caractérise la combustion du diamant dans l' d'après M. Dumas. Le bore s'unit facilement à la vapeur de l tournit un bromure correspondant au chlorure.

Un des côtés les plus intéressants de l'histoire chimique du certainement la manière dont il se comporte avec l'azote. Ains on chauffe fortement un creuset de Hesse contenant du bore tassé, en plaçant le premier creuset dans un autre brasqué au on évite bien tout contact du bore avec l'oxygène de l'air, et pa quent la production d'acide borique ; mais on n'en trouve pas bore profondément altéré. Il est devenu blanc, et dégage beauco moniaque sous l'influence de la potasse caustique. Il résulte de le bore absorbe l'azote de l'air à une température élevée ave d'avidité que le titane.

Du bore amorphe chauffé dans un courant d'ammoniaque d une incandescence très-manifeste ; l'ammoniaque est décomposé azote s'unit au bore pour donner le composé Bo Az, en même te l'hydrogène se dégage.

ınge d'acide borique et
ı *fortement* chauffé dans
ɛils en charbon de cor-
nilieu d'un courant d'a-
nant de l'air privé d'oxy-
nit un azoture blanc et
si la proportion de char-
xactement celle qui est
à la réduction de l'acide

'ait passer un courant de
'azote dans un tube en
pli de bore amorphe lé-
chauffé, celui-ci brûle
vive incandescence, en
simultanément aux deux
lu bioxyde d'azote et en
n mélange d'acide bori-
:oture de bore.
ces expériences établis-
nent la faculté que pos-
re de s'unir directement
uement à l'azote; elles
pourquoi il est impos-
ıauffer du bore dans des
rasqués ordinaires sans
changer en azoture dans
re réductrice du four-
ıule manière d'échapper
nvénient consiste à em-
brasque spéciale formée
ıge de rutile et de char-
ète aussi bien l'oxygène
et dans lequel on plonge
:ontenant le bore destiné
ffé.
s'allie facilement au pla-
il détermine la fusion
de la formation d'un
ı réfractaire; il en est
our le palladium, l'iri-
osmiure d'iridium. Ce

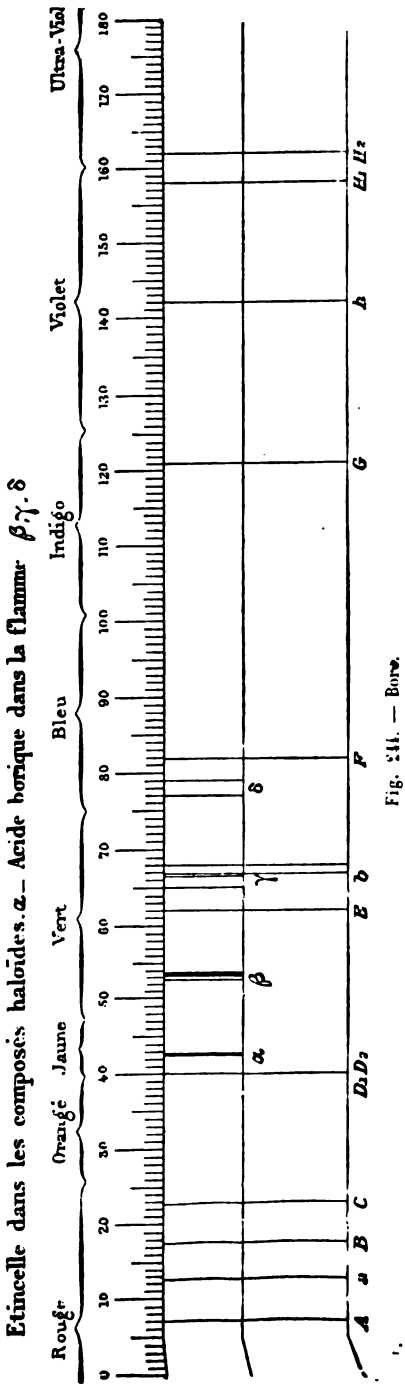



Fig. 241. — Bore.

dernier composé fond à une haute température avec le bore, sans perdre d'osmium.

Les acides quels qu'ils soient, purs ou mélangés, n'ont aucune action sur le bore, soit à froid, soit à chaud. L'eau régale semble cependant exercer une action dissolvante très-faible.

Chauffé avec du bisulfate de potasse, le bore se convertit en acide borique, et il se dégage de l'acide sulfureux.

La soude caustique bouillante ne l'altère pas; la soude monohydratée le dissout lentement au rouge franc. Le salpêtre paraît sans action à cette température sur le bore cristallisé.

L'acide chlorhydrique gazeux est décomposé par le bore amorphe, avec dégagement de chaleur et de lumière, à une température plus élevée que celle qui est nécessaire pour provoquer l'action du même gaz sur le silicium; on obtient du chlorure de bore

$$3ClH + Bo = BoCl^3 + 3H.$$

On n'a pas réussi à former un hydrure de bore en traitant le borure d'aluminium par l'acide chlorhydrique liquide. Le gaz qui se dégage, séché et porté au rouge dans un tube en verre, dépose un peu de silicium sans trace de bore.

Au rouge bien prononcé, le bore prend feu dans la vapeur d'eau avec production d'hydrogène et d'acide borique, dont une partie se volatilise avec l'eau et dont l'autre protège en fondant une notable quantité de bore contre l'action de la vapeur d'eau.

Le bore s'unit directement au soufre au rouge et brûle dans sa vapeur avec une flamme rouge.

Dans l'hydrogène sulfuré, l'absorption du soufre par le bore avec dégagement d'hydrogène se fait à chaud avec une grande rapidité, mais sans production de lumière sensible. Le sulfure de bore formé reste en partie dans la nacelle où est le bore, et se transporte en partie en cristallisant contre les parois froides du tube en verre.

Le bore amorphe réduit à haute température les chlorures de mercure, de plomb et d'argent, mais reste sans action sur les iodures correspondants. Il réduit également la galène et donne du plomb et du sulfure de bore.

*Équivalent, poids atomique.* — Dans le borax, le rapport entre l'oxygène de la base et l'oxygène de l'acide est égal à 1 : 6, ce qui conduit à faire attribuer à l'acide borique l'une des deux formules

$$\begin{cases} [Bo^2O^6] \\ BoO^6 \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} [BoO^6] \\ Bo^2O^6 \end{cases}$$

si l'on veut envisager le borax comme un sel neutre. Plus tard, lorsqu'on

eut reussi à préparer des borates alcalins, de magnésie et d'oxyde d'argent dans lesquels le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide est 1 : 3, borates que l'on considéra comme les véritables sels neutres, on admit pour l'acide borique la formule

$$\left\{\begin{array}{l} Bo^2\Theta^3 \\ BoO^3, \end{array}\right.$$

d'après laquelle on calcula l'équivalent. Il est très-difficile de déterminer par synthèse directe la quantité exacte d'oxygène qui s'unit à un poids connu de bore, à cause de l'impossibilité d'arriver à une combustion totale. Humphry Davy a trouvé que l'acide borique contient 68 pour 100 d'oxygène ; les expériences de Berzélius donnent 60 pour 100. Avec le nombre 68, les analyses du borax et la détermination des quantités d'eau, de soude et d'acide borique contenues dans ce sel donnent les rapports 6 : 1 : 10 pour les quantités d'oxygène contenues dans l'acide, la base et l'eau, rapports qui correspondent à 68,81 pour 100 d'oxygène dans l'acide borique ; l'équivalent ou l'atome de bore Bo devient, d'après cela, égal à 10,893. Mais dans cette manière de procéder toutes les erreurs d'expériences dans la détermination de l'eau, de la soude et de la composition de l'acide borique s'accumulent sur le dernier nombre obtenu par soustraction, qui est l'équivalent du bore.

M. Deville déduit de l'analyse du chlorure de bore obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le bore, et de celle du bromure formé directement, la valeur 11,0 pour l'équivalent du bore, en prenant pour ces composés les formules $BoCl^3$, $BoBr^3$, confirmées par les densités de vapeur. L'analyse se fait par le même procédé que celle du chlorure de phosphore. Le chlorure et le bromure sont pesés dans de petites ampoules en verre, que l'on brise dans un flacon bien bouché renfermant de l'eau. On ouvre le flacon quand toute trace de fumée a disparu : le chlore de l'acide chlorhydrique formé est précipité par le nitrate d'argent et le chlorure d'argent est pesé.

L'analyse du chlorure de bore formé directement par l'union du chlore avec le bore a donné pour l'équivalent le nombre 10,6. Il reste donc encore quelques incertitudes sur le véritable équivalent du bore.

On a conservé pour le poids atomique la valeur de l'équivalent, bien que les considérations des chaleurs spécifiques ne soient pas opposées à l'adoption d'un nombre double, puisque le produit de 22 par 0,257 (chaleur spécifique à 57°) est égal à 5,654. Les formules seraient, dans ce cas, pour l'acide borique $Bo\Theta^3$, pour le chlorure de bore $BoCl^6$, et la molécule de chlorure de bore correspondrait à 4 volumes au lieu de 2. Ce sont donc, on le voit, des raisons fondées sur les volumes gazeux qui fixent la valeur du poids atomique et font adopter 11 ou 10,5.

*Usages.* Le bore n'a pas d'applications. On pourrait remplacer la poudre de diamant par la poudre de bore dans la taille des pierres précieuses.

*Analyse.* — On reconnait le bore à ses caractères physiques et chimiques. Le moyen le plus direct d'en établir la présence consiste à chauffer la matière au rouge dans un tube, et de faire arriver un courant de chlore. Le chlorure de bore, s'il y en a de formé, se décompose au contact de l'eau contenue dans un vase laveur, faisant suite à l'appareil, et dans laquelle on pourra rechercher les caractères analytiques de l'acide borique, notamment la coloration brune qu'il communique à un papier jaune de curcuma, en présence de l'acide chlorhydrique, coloration qui passe au bleu foncé sous l'influence de l'ammoniaque. L'acide borique donne, en outre, une coloration verte aux flammes dans lesquelles on l'introduit (voyez *Acide borique*).

# CHAPITRE VI

## SIXIÈME FAMILLE

### CARBONE ET SILICIUM

---

Les relations les mieux marquées et les liens les plus étroits rapprochent le silicium du carbone.

D'une part, les propriétés physiques sont assez voisines et les deux éléments peuvent être obtenus sous trois états, l'état amorphe, l'état graphitoïde et l'état cristallisé. Le silicium et le carbone sont tous deux dimorphes ou plutôt isodimorphes, puisque les formes cristallines des deux variétés se correspondent.

Au point de vue chimique, malgré quelques divergences dans le mode de combinaison avec divers éléments et les circonstances qui déterminent et accompagnent les phénomènes, les similitudes sont aussi frappantes. Les formules des combinaisons ou les types auxquels elles appartiennent sont identiques. Ainsi :

$$\text{Є}\Theta^2 . \text{Si}\Theta^2 \qquad \text{Є}\text{Fl}^4 . \text{Si}\text{Fl}^4$$
$$\text{Є}\text{H}^4 . \text{Si}\text{H}^4 \qquad \text{Є}\text{HCl}^3 . \text{Si}\text{HCl}^3$$
$$\text{Є}\text{Cl}^4 . \text{Si}\text{Cl}^4 \qquad \text{Є}\text{HI}^3 . \text{Si}\text{HI}^3$$
$$\text{Є}^2\text{Cl}^6 . \text{Si}^2\text{Cl}^6 \qquad \text{Є}\text{S}^2 . \text{Si}\text{S}^2$$
$$\text{Si}^2\Theta^3\text{H}^2 . \text{Є}^2\Theta^3\text{H}^2 \text{ (acide formique anhydre non isolé).}$$

Les analogies chimiques entre le silicium et le carbone ont été surtout mises en lumière par les belles expériences de M. Friedel, qui a réalisé la synthèse d'une série de produits représentant divers composés organiques du carbone, dans lesquels Є est en partie ou en totalité remplacé par Si.

Au carbone et au silicium se rattachent quelques éléments métalliques, tels que le titane, le zirconium, l'étain et probablement le plomb.

Le carbone et le silicium sont des éléments combustibles.

## Carbone.

Lavoisier montra que l'air fixe, l'acide crayeux, doit être envisagé comme une combinaison d'oxygène avec un corps simple formant la masse principale du charbon de bois; il donna à ce principe élémentaire le nom de carbone.

Le carbone se présente sous trois formes distinctes, qui sont :

1° Le *diamant*, ou carbone transparent, incolore et cristallisé;

2° Le *graphite*, substance gris-noirâtre, à éclat demi-métallique, opaque et cristallisée dans un autre système que le diamant;

3° Le *carbone amorphe*, noir et opaque.

Les trois variétés du carbone diffèrent non-seulement par des caractères physiques tranchés, mais aussi, dans une certaine mesure, par les propriétés chimiques; elles constituent donc de véritables modifications allotropiques d'une seule et même substance.

Nous décrirons d'abord les propriétés des trois modifications du carbone, en indiquant leur origine, leurs modes de préparation et les liens de transformations réciproques existant entre elles.

Dans un paragraphe spécial, nous ferons ressortir les analogies et les différences qu'elles présentent au point de vue chimique.

*Carbone diamant* (de ἀδάμας, invincible). — Le diamant est un produit naturel; l'art ou la science n'ont pu réussir à le reproduire en partant des autres variétés de carbone. C'est dire que les conditions de sa formation nous échappent, soit par ignorance, soit parce qu'elles sont placées au-dessus de nos moyens d'action.

Généralement incolores, les diamants naturels présentent quelquefois des teintes jaunes, brunes, noires, bleues, vertes ou roses. Leur éclat est très-vif et caractéristique; leur pouvoir réfringent est considérable et produit sur les échantillons taillés ce jeu de lumière auquel on donne le nom de *feu*.

Pour indiquer qu'un diamant est bien transparent et incolore, on dit qu'il est d'une belle eau.

Le diamant ne conduit pas l'électricité; il est mauvais conducteur de la chaleur.

La densité du diamant varie de 3,5 à 3,55.

Sa chaleur spécifique, d'après Regnault, est égale à 0,1469 à 54°

D'après Bettendorf et Wüllner, elle est égale à 0,143 à 47°.

Les expériences de Weber tendent à établir que la chaleur spécifique du diamant varie dans des limites étendues avec la température. Ce physicien a trouvé au moyen du calorimètre à glace de Bunsen :

| Température. | Chaleur spécifique. |
|---|---|
| — 50°,5 | 0,0635 |
| — 10°,6 | 0,0955 |
| + 10°,7 | 0,1128 |
| + 33°,4 | 0,1318 |
| + 58°,3 | 0,1532 |
| + 85°,5 | 0,1765 |
| + 140°,0 | 0,2218 |
| + 206°,1 | 0,2733 |
| + 247°,0 | 0,3026 |
| + 606°,7 | 0,4406 |
| + 806°,5 | 0,4489 |
| + 985°,0 | 0,4589 |

ımant est le plus dur de tous les corps; il les raye tous et
ᵉ par aucun; le bore cristallisé lui est seul comparable sous
rt. Il est cassant et peut être pulvérisé dans un mortier

ıiller le diamant, pour y produire des facettes et l'obtenir sous
usitée en joaillerie, qui développe le mieux ses précieuses
ɔptiques, on est obligé de l'user au moyen de sa propre pous-
le-ci se prépare en pulvérisant dans un mortier d'acier les dia-
ıpropres à la taille ou les éclats obtenus par le clivage. La
élayée dans un peu d'huile d'olive est placée sur un plateau
l en acier non trempé auquel on imprime un mouvement ra-
ɔtation, en y appuyant la pierre à tailler ou à polir. Celle-ci est
ı manche avec de l'alliage fusible. Cette industrie se pratiquait
presque exclusivement à Amsterdam. Paris possède aujourd'hui
ateliers importants pour la taille du diamant.
ᵉi de l'air ou de l'oxygène, le diamant résiste sans modifica-
ᵉunes aux températures les plus élevées de nos feux de forge.
c voltaïque il s'illumine d'un éclat insupportable à l'œil; en
mps, il se gonfle, se boursouffle en se divisant en plusieurs
ɜ, et se transforme en une masse grise à éclat métallique assez
ᵉ au coke.
istaux naturels appartiennent au système régulier; le dodé-
ıomboïdal et l'hoxakisoctaèdre sont les formes que l'on ren-
plus souvent. Les faces sont fréquemment convexes.
nant, chauffé au rouge vif dans l'oxygène, brûle et se transforme
nent en acide carbonique. Cette expérience, sur laquelle nous
ns, prouve qu'il est constitué par du carbone pur. Il reste tout
uelques millièmes de cendres rougeâtres, formées de silice et
le fer. Certains observateurs ont cru remarquer que cet
fre la structure cellulaire des tissus végétaux et ont été
tribuer au diamant une *origine* végétale. Tous les efforts

jusqu'à ce jour pour amener le charbon ou carbone amorphe sous forme de diamant ont échoué.

Cette variété de carbone se rencontre dans les anciens terrains d'alluvion, aux Indes, en Sibérie, au Brésil, en Bohême, au Cap de Bonne-Espérance. Elle a aussi été trouvée dans des roches (itacolumite); mais celles-ci paraissant être elles-mêmes des produits secondaires, on ne peut décider si le diamant a pris naissance en même temps que la roche ou s'il préexistait dans les débris dont elle s'est constituée.

*Graphite.* — La seconde variété cristalline de carbone, le graphite, diffère essentiellement du diamant par les caractères physiques et chimiques, ainsi que par la forme des cristaux.

Le graphite est mou, gris-noirâtre, à éclat demi-métallique, opaque; il tache les doigts et le papier; son toucher est gras.

Sa densité est égale à 2.25-2,26.

La chaleur spécifique du graphite naturel est :

0,174 à + 36°, Kopp;
0,188 à + 46°, Bettendorf et Wüllner;
0.198 à + 57°, Regnault.

Celle du graphite des hauts fourneaux est :

0.165 à + 35°, Kopp;
0.186 à + 45°, Bettendorf et Wüllner;
0,197 à + 55°, Regnault.

D'après Weber, la chaleur spécifique du graphite varie notablement avec la température :

| Températures. | Chaleurs spécifiques. |
|---|---|
| — 50°,5 | 0,1158 |
| — 10°,7 | 0,1437 |
| + 10°,8 | 0,1604 |
| + 61°,5 | 0,1900 |
| + 158°,5 | 0,2542 |
| + 201°,6 | 0,2966 |
| + 249°,3 | 0,3250 |
| + 641°,9 | 0,4454 |
| + 822°,0 | 0,4539 |
| + 977°,9 | 0,4670 |

A partir de 640° la variation est moins sensible et la chaleur spécifique se rapproche de celle du diamant à haute température.

Le graphite est bon conducteur de l'électricité et conduit mieux la chaleur que le diamant.

A l'abri de l'oxygène, il est inaltérable aux températures les pl

élevées. Les cristaux de graphite naturel ou artificiel se présentent sous forme de tables hexagonales.

*État naturel.* — On trouve ce corps dans les terrains anciens, dans les granites, le gneiss, les schistes ardoisiers, tantôt en couches et en filons, tantôt en masses arrondies ou schisteuses.

Le produit naturel renferme environ 5 pour 100 de matières minérales, principalement formées de silice et d'oxyde de fer. Pour enlever ces impuretés, on fond le graphite avec de la potasse caustique ou avec un mélange de carbonate de soude et de potasse; on lave à l'eau pour enlever le silicate alcalin et l'on épuise par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant qui dissout le fer; le résidu bien lavé et séché est du graphite à peu près pur et ne laisse plus qu'une trace inappréciable de cendres. Brodie prépare un graphite volumineux et très-divisé au moyen du procédé suivant. Le graphite naturel, additionné de 1/14 de son poids de chlorate de potasse, est délayé par petites portions à la fois dans 2 parties d'acide sulfurique concentré; on chauffe ensuite vers 60° au bain-marie tant qu'il se dégage des gaz chloroxydés. Après cela on lave à l'eau, on sèche et l'on calcine. Sous l'influence de la chaleur la masse foisonne et se délite en augmentant beaucoup de volume; une lévigation à l'eau permet de séparer le graphite des débris siliceux.

*Préparation.* — La préparation du graphite artificiel repose sur la solubilité du carbone amorphe dans la fonte liquéfiée. Par refroidissement lent, une partie du carbone dissous se sépare sous forme de cristaux de graphite, ou plutôt de paillettes cristallines, en tout semblables au produit naturel et restant emprisonnées dans la masse métallique.

En traitant la fonte solidifiée par un acide, tel que l'acide chlorhydrique, le graphite est mis en évidence. On peut aussi attaquer la fonte pulvérisée par une solution de sulfate de cuivre, dissoudre le cuivre précipité et mélangé au carbone dans le perchlorure de fer en excès, laver le résidu et le traiter par l'acide nitrique concentré et bouillant. Ce réactif dissout le carbone amorphe qui se trouvait combiné au fer et laisse le graphite mélangé à un peu de silice, dont on le débarrasse facilement par un traitement à l'acide fluorhydrique.

Le graphite sert, comme matière colorante, pour noircir la tôle: en raison de sa couleur et de son peu de dureté, il forme la base des crayons à la mine de plomb. Sa conductibilité électrique permet de l'employer comme enduit pour métalliser les moules destinés aux reproductions galvanoplastiques, c'est-à-dire pour les rendre conducteurs du courant.

*Carbone amorphe, charbon.* — On connaît une assez grande variété de carbones amorphes dérivant tous des matières organiques. Leurs pro-

priétés physiques dépendent du mode d'obtention et de la nature de la substance qui les fournit.

Lorsqu'on fait brûler à l'air des matières organiques riches en carbone, telles que les huiles de houille, de schiste, certaines essences, les corps gras ou résineux, si l'air ou l'oxygène n'affluent pas en quantité suffisante pour donner lieu à une combustion complète, le carbone se sépare en partie sous forme d'une poussière impalpable noire, qui se dépose sur les corps voisins. Ce produit est connu sous le nom de *noir de fumée*. C'est lui, en effet, qui colore en noir la fumée des foyers où l'on brûle du bois ou de la houille. Dans la flamme du gaz, d'une lampe à huile ou à pétrole, ou dans la flamme d'une bougie, il existe des zones où la combustion est incomplète et qui renferment du carbone libre dans un grand état de division. On s'en assure facilement en mettant ces parties de la flamme en contact avec un corps froid : celui-ci se recouvre aussitôt de noir de fumée. Ainsi, en écrasant la flamme d'une bougie ou d'une petite lampe à gaz avec une capsule de porcelaine pleine d'eau froide, on trouve le fond inférieur tapissé au bout d'un certain temps d'une couche épaisse de noir de fumée. Le pouvoir éclairant des flammes carburées est généralement attribué à ces particules moléculaires de carbone. Elles disparaissent dans les couches ou enveloppes extérieures de la flamme, là où l'air arrive en excès.

Le noir de fumée se prépare pour les besoins de l'industrie ; il sert comme matière colorante noire dans la fabrication des encres d'imprimerie, de l'encre de Chine et dans l'impression des tissus. Une des principales qualités de cette couleur est son inaltérabilité sous l'influence des acides, des alcalis et des agents oxydants, tels que le chlore, qui attaquent plus ou moins énergiquement les encres ordinaires. Le noir de fumée est encore employé pour brasquer les creusets et dans la réduction des oxydes métalliques.

Pour l'obtenir, on brûle dans un foyer des corps gras ou résineux, des huiles essentielles; les gaz de la combustion entraînant beaucoup de noir circulent dans des chambres ou des condensateurs dont les parois sont couvertes de toiles. La poussière charbonneuse s'y dépose et s'y accumule ; on l'enlève de temps en temps en grattant et en battant les parois.

La figure 245 donne une idée d'un appareil servant à la préparation du noir de fumée au moyen de la combustion d'un corps gras ou d'une essence.

A, B, C, C′, C″, lampes à niveau constant avec accessoires.

*d*, *d*, tubes avec entonnoirs disposés au-dessus des flammes et amenant les produits de la combustion des diverses lampes dans le conduit commun *d′*.

*e*, *g*, *i*, *k*, *m*, *o*, conduits verticaux en toile, cylindriques et main-

ıus ouverts par en haut et par en bas par des cercles en tôle. Ces ›èces de tambours communiquent les uns avec les autres par les bes en tôle *f, h, j, l, n,* disposés alternativement à la partie supé-

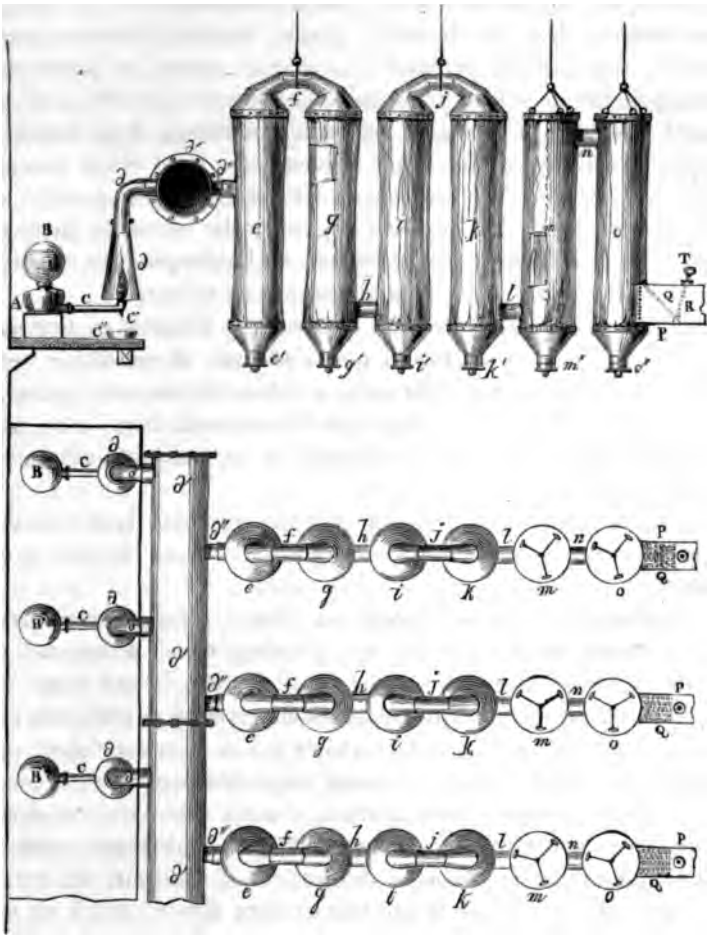


Fig. 215. — Appareil pour la fabrication du noir de fumée.

ɛure et à la partie inférieure, et ils peuvent être vidés par les ori-ɛes *e'*, *g'*, *i'*, *k'*, *m'*, *o'*, maintenus fermés par des plaques pendant travail.

Les produits de la combustion, après avoir circulé dans les rangées ırallèles de tubes disposés en chicane et avoir déposé leur noir de mée contre les parois en toile, sortent par les conduits P, qui les ènent à une cheminée. Chacun de ces conduits est muni d'une clef T d'un registre Q R pour augmenter ou diminuer le tirage.

Pour extraire le noir, il suffit d'ouvrir les orifices *e'*, *g'*, *i'*, *k'*, etc., et de battre les sacs avec des baguettes en osier.

Le noir du commerce est ordinairement souillé par des produits empyreumatiques, par des carbures à points d'ébullition élevés. Une calcination au rouge dans des creusets le purifie, sans le débarrasser complètement de tout produit pyrogéné; on réussit mieux en humectant le noir avec de l'acide sulfurique étendu, en séchant et en calcinant modérément; il se dégage de l'eau, de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, et il reste un noir d'une couleur plus pure et qui se mouille facilement par l'eau. Ce traitement est surtout avantageux quand il s'agit d'employer le noir de fumée pour l'impression des tissus. La purification complète et l'élimination de la totalité de l'hydrogène ne réussit que par la calcination au rouge dans un courant de chlore.

Certaines substances, telles que le camphre, donnent en brûlant un noir très-beau et très-pur. On dit que c'est avec un semblable produit que les Chinois obtiennent leur encre de Chine de première qualité.

Le noir de fumée ne se délaye que difficilement dans l'eau; celle-ci doit être ajoutée petit à petit, en broyant et en remuant; autrement la poudre surnagerait sans se mouiller.

Les autres variétés de carbone amorphe prennent toutes naissance par la décomposition des matières organiques sous l'influence de la chaleur.

Les carbures d'hydrogène gazeux ou volatils, ainsi que certains composés ternaires formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, étant amenés à l'état de vapeur au contact de parois chauffées au rouge, se décomposent en carbone et hydrogène, ou en carbone et composés carburés plus riches en hydrogène. Le carbone qui se sépare se dépose contre les parois en couches dont l'épaisseur augmente peu à peu et acquiert souvent des dimensions considérables, comme cela s'observe dans les cornues à gaz après un long usage. Celles-ci se recouvrent intérieurement d'une croûte de plusieurs centimètres d'épaisseur. Ce charbon, sous l'influence prolongée d'une température élevée, prend un aspect demi-métallique, devient bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, sonore et assez dur pour faire feu au briquet. La chaleur spécifique du charbon de cornue est égale à 0,2036; sa densité varie de 2,356 à 2,723.

Les substances organiques non azotées, telles que le sucre, qui fondent avant de se décomposer, donnent sous l'influence de la chaleur un charbon poreux, boursouflé, brillant et friable, d'autant plus dense et meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité qu'il a été porté à une température plus élevée. Si la substance initiale est exempte de matière minérale, le charbon ne retiendra que quelques millièmes d'hy-

rogène, susceptible d'être enlevé par calcination dans un courant de chlore.

On obtient avec le sucre un charbon très-dur, compact et dense en procédant de la manière suivante : La matière organique est calcinée dans un creuset fermé, puis on verse sur le charbon résultant de cette première opération un sirop très-épais qui imbibe ses pores, et l'on chauffe de nouveau. En répétant la même série de manipulations un certain nombre de fois, le charbon acquiert assez de dureté pour rayer le verre.

Les composés azotés, notamment les substances protéiques de l'organisme vivant, laissent après la décomposition pyrogénée un charbon qui retient de l'azote.

Les os, qui sont un mélange de 63 parties environ de substance minerale, phosphate et carbonate de chaux, et de 37 pour 100 d'osséine, composée de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène, donnent par la calcination à l'abri de l'air un charbon azoté, imprégné d'une grande quantité de matière saline. Ce charbon est remarquable par l'énergie avec laquelle il absorbe et précipite dans ses pores certaines substances tenues en dissolution dans un liquide, et notamment les matières colorantes. Ainsi du vin rouge, de la teinture de tournesol, ou bien encore un sirop de sucre coloré en brun, agités avec une quantité suffisante de *noir animal*, ou filtrés à travers une couche de ce noir, se décolorent parfaitement. Dans ces conditions, la matière colorante n'est pas détruite, comme cela arrive sous l'influence du chlore ; elle n'est que retenue par une attraction spéciale exercée par les pores du charbon et peut être remise en évidence : du noir qui a servi à décolorer de la teinture de tournesol et à travers lequel l'eau pure passe incolore, abandonne le principe colorant à une eau alcaline,

Dans l'emploi du noir animal, il ne faut pas perdre de vue que cet agent peut précipiter et enlever d'une liqueur autre chose que les couleurs brunes qui en souillent la pureté, et que l'on s'expose à des pertes notables quand on cherche à décolorer certaines solutions par ce moyen.

Le noir du commerce, étant préparé avec des os, contient plus de 60 pour 100 de matières minérales, phosphate et carbonate de chaux, solubles dans les acides ; il ne peut donc servir à la purification des liquides acides, à moins d'avoir été débarrassé de ces sels. On trouve chez les marchands de produits chimiques deux sortes de noir animal. Le noir lavé est simplement lavé à l'eau. Le noir lavé à l'acide chlorhydrique est privé du phosphate et du carbonate de chaux. Pour l'obtenir, il est bon d'opérer à chaud et d'employer un excès notable d'acide chlorhydrique étendu. Un semblable produit, s'il est bien préparé, ne doit laisser qu'une trace de cendre siliceuse, insoluble dans l'acide chlorhy-

drique. C'est à cette condition seule qu'il pourra servir à la clarification de solutions acides.

Tous les noirs du commerce n'ont pas le même pouvoir décolorant. On les essaye, en les comparant à un échantillon type et en déterminant le volume d'une solution de caramel, d'une concentration déterminée, que peut décolorer un poids constant du produit.

On obtient un noir très-énergique en évaporant à sec un mélange de sang et de carbonate de soude; la masse saline est calcinée et épuisée ensuite par l'eau, par l'acide chlorhydrique et enfin par l'eau.

Le noir d'os lavé à l'acide et calciné avec du carbonate de potasse, puis lavé à l'eau, gagne notablement en pouvoir décolorant.

Le noir animal trouve sa principale application dans les sucreries. Le principe de sa fabrication repose sur la décomposition de la matière organique des os, à température élevée et à l'abri de l'air, c'est-à-dire dans des vases ou cylindres en fonte à peu près clos, et n'offrant qu'un orifice étroit pour l'échappement des gaz et des vapeurs.

Lorsqu'une substance organique ne fond pas en se décomposant par la chaleur, elle laisse un charbon qui reproduit exactement sa forme et les détails intérieurs de sa structure. Le charbon de bois présente la forme extérieure des bûches, des branches ou des fragments employés; on y reconnaît encore les zones et les vestiges du tissu cellulaire végétal.

Les propriétés physiques du charbon de bois varient avec la température à laquelle il a été produit. Il est d'autant plus poreux que la température de formation a été maintenue plus basse; dans cet état il conduit mal la chaleur et, par conséquent, s'enflamme facilement; sa densité est inférieure à 1,5. Le charbon obtenu à température élevée ou maintenu longtemps au rouge conduit bien la chaleur, s'enflamme avec peine; sa densité peut atteindre 2.

Les charbons de bois poreux et légers se rapprochent du charbon d'os ou charbon animal par la propriété d'absorber les matières colorantes. Ils sont également susceptibles de condenser les gaz en proportions plus ou moins notables, suivant la nature du gaz. Les gaz les plus solubles dans l'eau sont aussi ceux qui sont le plus absorbés par le charbon. Ainsi, d'après de Saussure, le charbon de hêtre absorbe 90 fois son volume de gaz ammoniac, 55 fois son volume d'hydrogène sulfuré, 35 fois son volume d'acide carbonique, 9 fois son volume d'oxygène et 1,75 fois son volume d'hydrogène. Les gaz condensés peuvent être dégagés par la chaleur ou dans le vide.

Les vapeurs odorantes ou autres (vapeur d'eau) sont également condensées au contact du charbon.

La préparation du charbon de bois se fait sur une grande échelle, soit dans les forêts d'exploitation, soit dans des usines spéciales.

ıx procédés sont usités à cet effet. Dans celui des meules ou des , on forme sur une aire circulaire bien battue une meule composée ches plus ou moins grosses, accumulées d'après certaines règles, le permettre un tirage modéré. Le tout est recouvert de menus hages, de feuilles et enfin d'une enveloppe de terre, dans laquelle

Fig. 246. — Fabrication du charbon de bois par le procédé des meules.

atique des ouvertures dont la position varie avec la marche de ation. Au centre de la meule, on a réservé une cheminée verticale, quelle on enflamme le bois. En dirigeant convenablement la com- n d'une partie du bois, la chaleur développée détermine la dis- on sèche des couches voisines (fig. 246).

produits empyreumatiques et volatils et les gaz s'échappent par les es de tirage. L'opération est terminée quand les fumées blanches nt de se produire.

distillation du bois en vase clos se fait dans de grands cylindres ver- x en tôle rivée, que l'on remplit de bûches ; ces cylindres peuvent soulevés hors du fourneau par une chaîne et un palan, pour le gement du bois et le défournement du charbon ; ils portent à la e supérieure un tube latéral communiquant avec des tubes réfrigé- , destinés à condenser la vapeur d'eau, le goudron, l'acide acétique lcool méthylique.

rendement en charbon n'est pas aussi avantageux que dans le pro- des meules ; mais cet inconvénient est largement compensé par la r des produits accessoires que l'on recueille.

ce des substances légères, telles que l'amadou, le liège, on obtient harbons très-légers et d'une grande inflammabilité, quelquefois e pyrophoriques.

coke est une variété de carbone amorphe se rapprochant du on de corne, brillant, demi-métallique, obtenu par la distillation de la houille ; il renferme les matières minérales de la houille.

mi les composés naturels dérivant d'une décomposition lente des

lui-même à prendre nais-
)eux tubes en porcelaine con-
ıes et de diamètres diffé-
ont chauffés à la limite de
ıture où le sulfure de car-
ɜnd à se former. L'espace
re est rempli de coke récem-
ılciné, et l'on y fait arriver
're, tandis que l'on dirige à
le petit tube intérieur un
. lent de vapeur de sulfure de
:.

ces conditions, on constate
nément la production de sul-
ns l'espace externe, et sa des-
ı dans l'espace interne. Entre
re, le carbone et le sulfure
ıuilibre, comme dans les ex-
es de dissociation de la va-
'eau, avec cette différence
ıu et les corps analogues se
t à des températures bien
ıres à celles qui provoquent
'uction partielle. Le sulfure
ɔone, au contraire, ne com-
à se former que vers la tem-
'e de sa décomposition par-
(Berthelot, *Annales de Chi-
de Physique*, (4), t. XVIII,
.)

ırbone s'unit directement à
gène et donne l'acétylène
la température élevée de
ɔltaïque. Lorsqu'on fait écla-
c voltaïque entre deux cônes
rbon dans une atmosphère
ɔgène que l'on renouvelle
courant régulier de ce gaz,
state que l'hydrogène sortant
ɔareil possède la propriété
ɜipiter en rouge le réactif cui-
chlorure cuivreux dissous

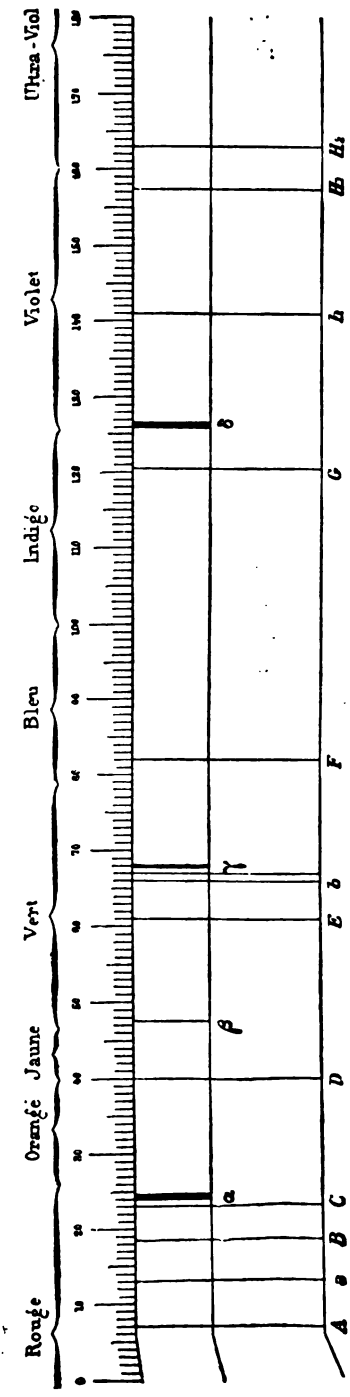



Fig. 247 — Carbone.

dans l'ammoniaque. Le précipité traité par l'acide chlorhydriq gage de l'acétylène pur.

On a obtenu des combinaisons du carbone avec le chlore, le b l'iode, l'azote, mais seulement par voie indirecte.

Quelques métaux, tels que le fer, le manganèse, etc., sont susce de s'unir au carbone pour former des carbures.

*Caractères chimiques servant à distinguer les diverses vari carbone.* — M. Berthelot a utilisé une réaction de Brodie pour dist entre elles les diverses variétés allotropiques du carbone. Brodi montré que le graphite naturel est oxydé à basse température p tains agents énergiques, tels que l'acide chlorique ou l'acide hy rique, et fournit un composé oxygéné tout spécial, auquel il a d nom d'*acide graphitique*.

Le graphite de Ceylan, purifié par la potasse fondante et un trai à l'acide chlorhydrique, est intimement mélangé avec trois à ci son poids de chlorate de potasse. Le mélange, introduit dans un est délayé avec précaution dans l'acide nitrique fumant, de ma former une pâte presque liquide. Pour éviter des explosions dange il est convenable de n'opérer que sur 4 à 5 grammes de graphi fois. La masse est abandonnée à elle-même pendant quelques h puis on chauffe au bain-marie entre 50 et 60 degrés durant t quatre jours. Le produit est lavé à l'eau tiède, séché et rep seconde fois, et même une troisième fois par le chlorate de pot l'acide nitrique. On finit par convertir ainsi la totalité du grap une substance insoluble, composée de carbone, d'hydrogène et gène, se présentant à l'état humide sous forme de paillettes micacées, qui s'agglomèrent, par la dessiccation, en masses bru amorphes. L'acide graphitique de Brodie, auquel M. Berthelot d nom d'*oxyde graphitique*, se décompose brusquement par la cha se boursouflant beaucoup et en produisant des étincelles. Le r de cette altération est une poudre noire divisée contenant enc l'hydrogène et de l'oxygène, et qui a reçu le nom d'*acide pyrog tique*. La composition de l'acide graphitique correspond à la form

$$\left\{\begin{array}{l}[C^{11}H^{4}O^{5}],\\ C^{22}H^{4}O^{10};\end{array}\right.$$

l'oxyde pyrographitique serait

$$\left\{\begin{array}{l}[C^{22}H^{2}O^{4}],\\ C^{22}H^{2}O^{8}.\end{array}\right.$$

D'après les expériences de M. Berthelot, le graphite de la fon nerait, dans les mêmes conditions, un acide graphitique en

ître mieux développées que celles de l'acide graphitique de la
e. Ces écailles ne s'agglomèrent pas pendant la dessiccation
ıt avec une teinte jaune spéciale; la chaleur les décompose
éflagration plus vive et un boursoufflement plus considérable.
hite électrique, obtenu par la transformation des diverses
carbone sous l'influence de l'arc voltaïque, donne un acide
ɜ ayant l'aspect d'une poudre marron, laquelle ne s'agglomère
ement pendant la dessiccation. Ce produit se décompose avec
ı et laisse une poussière pesante, non floconneuse, qui se
dans un petit espace, et qu'une nouvelle oxydation dissout
entier.

ant en poudre est absolument inattaquable par le mélange de
: potasse et d'acide azotique. Au contraire, les diverses espèces
ıs amorphes provenant de la décomposition pyrogénée des com-
ıiques sont plus ou moins facilement attaquées par le mélange
transformées en produits solubles et gazeux, de sorte qu'elles
nt dans la réaction.

des pyrographitiques se transforment partiellement par le
e potasse et l'acide nitrique en acide graphitique, mais la
ırtie se dissout.

prend, d'après cela, qu'étant donné un mélange de carbone
le véritable graphite et de carbone amorphe, on arrive à sé-
ɜment les trois modifications; par des traitements suffisam-
tés, le carbone amorphe est converti en composés solubles;
nsoluble est formé d'acide graphitique et de diamant. Par la
, on transforme l'acide graphitique en oxyde pyrographitique,
uvelle oxydation convertit en principes solubles et en acide
e. La même série de réactions étant appliquée plusieurs fois,
phite finit par être transformé en composés solubles; le dia-
reste inaltéré. (Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*,
, p. 392.)

*tomique, équivalent.* — D'après l'expérience, *un* volume
bonique contient *un* volume d'oxygène. On peut donc établir
t du carbone, comme celui de l'hydrogène, en se fondant sur
s des gaz.

s et Dulong avaient trouvé

| | |
|---|---|
| la densité de l'acide carbonique le nombre. . | 1,5240 |
| celle de l'oxygène le nombre. . . . . | 1,1026 |
| Différence pour le carbone. . . . . | 0,4214 |

$$0{,}4214 : 1{,}1026 :: \frac{C}{2} : 8,$$

dans l'ammoniaque. Le précipité traité par l'acide chlorhydrique dégage de l'acétylène pur.

On a obtenu des combinaisons du carbone avec le chlore, le brome, l'iode, l'azote, mais seulement par voie indirecte.

Quelques métaux, tels que le fer, le manganèse, etc., sont susceptibles de s'unir au carbone pour former des carbures.

*Caractères chimiques servant à distinguer les diverses variétés du carbone.*— M. Berthelot a utilisé une réaction de Brodie pour distinguer entre elles les diverses variétés allotropiques du carbone. Brodie avait montré que le graphite naturel est oxydé à basse température par certains agents énergiques, tels que l'acide chlorique ou l'acide hypochlorique, et fournit un composé oxygéné tout spécial, auquel il a donné le nom d'*acide graphitique*.

Le graphite de Ceylan, purifié par la potasse fondante et un traitement à l'acide chlorhydrique, est intimement mélangé avec trois à cinq fois son poids de chlorate de potasse. Le mélange, introduit dans une fiole, est délayé avec précaution dans l'acide nitrique fumant, de manière à former une pâte presque liquide. Pour éviter des explosions dangereuses, il est convenable de n'opérer que sur 4 à 5 grammes de graphite à la fois. La masse est abandonnée à elle-même pendant quelques heures; puis on chauffe au bain-marie entre 50 et 60 degrés durant trois ou quatre jours. Le produit est lavé à l'eau tiède, séché et repris une seconde fois, et même une troisième fois par le chlorate de potasse et l'acide nitrique. On finit par convertir ainsi la totalité du graphite en une substance insoluble, composée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, se présentant à l'état humide sous forme de paillettes jaunes, micacées, qui s'agglomèrent, par la dessiccation, en masses brunes et amorphes. L'acide graphitique de Brodie, auquel M. Berthelot donne le nom d'*oxyde graphitique*, se décompose brusquement par la chaleur en se boursoufflant beaucoup et en produisant des étincelles. Le résultat de cette altération est une poudre noire divisée contenant encore de l'hydrogène et de l'oxygène, et qui a reçu le nom d'*acide pyrographitique*. La composition de l'acide graphitique correspond à la formule

$$\left\{\begin{array}{l}[C^{11}H^{4}O^{5}],\\ C^{22}H^{4}O^{10};\end{array}\right.$$

l'oxyde pyrographitique serait

$$\left\{\begin{array}{l}[C^{22}H^{2}O^{4}],\\ C^{22}H^{2}O^{8}.\end{array}\right.$$

D'après les expériences de M. Berthelot, le graphite de la fonte donnerait, dans les mêmes conditions, un acide graphitique en écailles

jaune-verdâtre mieux développées que celles de l'acide graphitique de la plombagine. Ces écailles ne s'agglomèrent pas pendant la dessiccation et subsistent avec une teinte jaune spéciale; la chaleur les décompose avec une déflagration plus vive et un boursoufflement plus considérable.

Le graphite électrique, obtenu par la transformation des diverses variétés de carbone sous l'influence de l'arc voltaïque, donne un acide graphitique ayant l'aspect d'une poudre marron, laquelle ne s'agglomère pas sensiblement pendant la dessiccation. Ce produit se décompose avec déflagration et laisse une poussière pesante, non floconneuse, qui se rassemble dans un petit espace, et qu'une nouvelle oxydation dissout presque en entier.

Le diamant en poudre est absolument inattaquable par le mélange de chlorate de potasse et d'acide azotique. Au contraire, les diverses espèces de charbons amorphes provenant de la décomposition pyrogénée des composés organiques sont plus ou moins facilement attaquées par le mélange oxydant et transformées en produits solubles et gazeux, de sorte qu'elles disparaissent dans la réaction.

Les oxydes pyrographitiques se transforment partiellement par le chlorate de potasse et l'acide nitrique en acide graphitique, mais la majeure partie se dissout.

On comprend, d'après cela, qu'étant donné un mélange de carbone diamant, de véritable graphite et de carbone amorphe, on arrive à séparer nettement les trois modifications; par des traitements suffisamment répétés, le carbone amorphe est converti en composés solubles; le résidu insoluble est formé d'acide graphitique et de diamant. Par la calcination, on transforme l'acide graphitique en oxyde pyrographitique, qu'une nouvelle oxydation convertit en principes solubles et en acide graphitique. La même série de réactions étant appliquée plusieurs fois, tout le graphite finit par être transformé en composés solubles; le diamant seul reste inaltéré. (Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, (4), t. XIX, p. 392.)

***Poids atomique, équivalent.*** — D'après l'expérience, *un* volume d'acide carbonique contient *un* volume d'oxygène. On peut donc établir l'équivalent du carbone, comme celui de l'hydrogène, en se fondant sur les densités des gaz.

Berzélius et Dulong avaient trouvé

| | |
|---|---|
| Pour la densité de l'acide carbonique le nombre. . | 1,5240 |
| Pour celle de l'oxygène le nombre. . . . . | 1,1026 |
| Différence pour le carbone. . . . . | 0,4214 |

On a

$$0,4214 : 1,1026 :: \frac{C}{2} : 8,$$

en donnant à l'acide carbonique la formule $CO^2$, d'où

$$C = \frac{16 \times 0,4214}{1,1026} = 6,152.$$

En prenant les densités de l'acide carbonique et de l'oxygène obtenues par Regnault, on a

| | |
|---|---|
| Densité de l'acide carbonique. . . . . | 1,52900 |
| Densité de l'oxygène. . . . . | 1,10563 |
| Différence pour le carbone . . . . | 0,42337 |

d'où

$$C = 6,12.$$

Berzélius avait adopté le nombre 6,12 pour l'équivalent du carbone. L'inexactitude de ce nombre se révéla par l'analyse élémentaire des carbures d'hydrogène riches en carbone, tels que la benzine, la naphtaline.

M. Dumas signala le premier la possibilité d'une erreur, les analyses donnant d'une manière constante une somme de carbone (calculé d'après la composition de l'acide carbonique trouvé) et d'hydrogène (calculé d'après le poids de l'eau) supérieure au poids de la matière employée. Cette différence pouvait tenir à une inexactitude dans la détermination de l'équivalent de l'hydrogène ou dans celle de l'équivalent du carbone. Nous avons vu que l'équivalent de l'hydrogène admis par Berzélius fut confirmé par les expériences de M. Dumas. Il n'en fut pas ainsi pour le carbone.

La méthode employée par MM. Dumas et Stas (*Annales de Chimie et de Physique*), (3), t. I, p. 1) est la plus simple et la plus directe. Elle consiste à brûler dans l'oxygène un poids connu de carbone pur et à peser l'acide carbonique formé. Les deux illustres savants se servirent successivement de graphite naturel, de graphite artificiel et de diamant. Le graphite était purifié par une fusion à la potasse suivie d'un lavage complet à l'eau, d'une ébullition avec l'acide nitrique et l'eau régale et enfin d'une calcination au rouge blanc dans un courant de chlore.

L'appareil de la figure 248 donne une idée du dispositif employé.

La combustion du diamant ou du graphite se fait dans un courant d'oxygène pur, dans un tube en porcelaine E chauffé au rouge vif au moyen d'un bon fourneau à reverbère. La matière combustible est pesée et introduite dans le tube sur une nacelle en platine. L'oxygène dont on faisait usage était recueilli dans un lait de chaux, renfermé dans un flacon gazomètre A, d'où on le déplaçait à l'aide d'eau de chaux instillée goutte à goutte au moyen d'un flacon à tubulure intérieure. Le gaz traversait un tube de 1 mètre de long plein de

rre ponce en gros fragments imbibés de potasse caustique liquide, se desséchait en traversant un espace rempli de fragments de potasse solide et un autre rempli de fragments de verre imprégnés cide sulfurique, puis un tube à ponce sulfurique. La combustion tant pas toujours complète et l'acide carbonique pouvant renfermer l'oxyde de carbone, on remplissait de tournure de cuivre grillée xtrémité libre du tube en porcelaine E; à la suite venait un tube en rre peu fusible F, chauffé sur une grille et rempli d'oxyde de cuivre. a série des tubes absorbants G, H, I, J, K se composait :

1° D'un tube à ponce sulfurique G pour arrêter toute l'eau qui se rait formée.

2° D'un tube à boules H rempli de potasse, suivi de deux tubes en U à

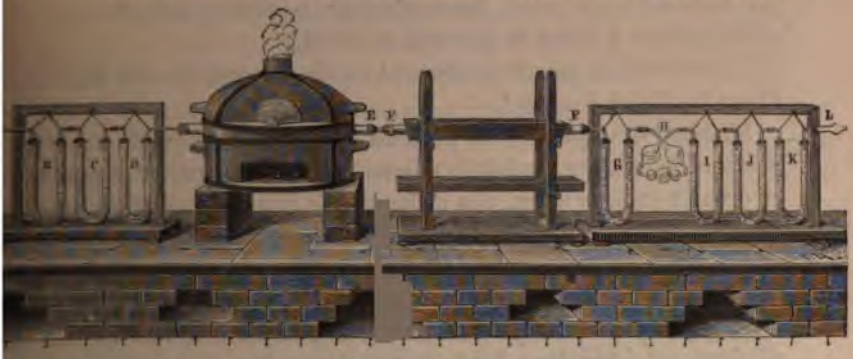



Fig. 248. — Appareil de MM. Dumas et Stas pour la détermination de l'équivalent.

nce potassique I et J et d'un tube en U, K, plein d'acide sulfurique, ur arrêter l'eau que le gaz pouvait emprunter à la potasse. Ces quatre ubes étant pesés avant et après l'expérience, la différence des deux pesées équivaut à l'acide carbonique formé.

3° Un dernier tube à ponce sulfurique était destiné à isoler de l'humidité atmosphérique les appareils condensateurs pesés.

Les résultats très-concordants de ces expériences conduisirent à modifier le nombre ancien. L'équivalent 6, adopté depuis lors, a fait disparaître les erreurs signalées plus haut.

Le poids atomique du carbone dans le système actuel est double de l'équivalent, par conséquent

$$C = 6, \quad \mathfrak{C} = 12.$$

*Analyse.* — La recherche du carbone libre est fondée sur son insolubilité dans tous les dissolvants, ainsi que dans les acides et les alcalis.

Un semblable résidu, s'il renferme du carbone, est combustible dans l'air et dans l'oxygène et fournit de l'acide carbonique facile à mettre en évidence par le trouble qu'il développe dans l'eau de chaux.

Le dosage du carbone s'effectue toujours par sa conversion en acide carbonique, soit au moyen de l'oxygène libre ou au moyen de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge. L'acide carbonique est absorbé par la potasse. (Voyez *Analyse organique.*)

## Silicium.

Les mémorables expériences de Davy sur la décomposition des alcalis par la pile firent soupçonner dans la silice l'existence d'un élément spécial combiné à l'oxygène. Après plusieurs tentatives infructueuses, Berzélius parvint à isoler le silicium, en 1823.

L'histoire chimique de cet élément est due à Berzélius et à MM. Sainte-Claire Deville et Wœhler[1].

*Silicium amorphe.* — Le procédé de Berzélius consiste à mettre en présence le fluorure double de silicium et de potassium et le potassium, ce dernier en léger excès, afin de faciliter le lavage du silicium en provoquant la décomposition totale du fluosilicate de potasse presque insoluble dans l'eau. Le mélange introduit dans un tube et chauffé légèrement devient incandescent. La réaction étant terminée, la masse cohérente et d'un brun hépatique, mélange de fluorure de potassium, de potassium et de silicium, est jetée dans l'eau, ce qui donne lieu à un violent dégagement d'hydrogène. Berzélius pensait que la formation de l'hydrogène dérive de la présence d'un siliciure de potassium dans la masse. M. Deville attribue le phénomène à l'excès du métal alcalin libre et n'admet pas l'existence d'un semblable siliciure.

Les proportions employées par Berzélius sont : fluosilicate de potasse 8 à 9 parties, potassium 1 partie.

Le silicium qui se sépare est lavé d'abord à l'eau froide, pour enlever la potasse, puis à l'eau bouillante. Si l'on traitait tout de suite par l'eau bouillante, une partie du silicium se dissoudrait avec dégagement d'hydrogène, en régénérant de la silice ; le silicium est en effet attaqué par les lessives alcalines. Il est probable qu'une partie de l'hydrogène formé au début dérive d'une action de cet ordre.

Ainsi préparé, le silicium constitue une poudre d'un brun foncé, ne conduisant pas l'électricité, assez facilement inflammable à l'air et brûlant avec vivacité, inattaquable par tous les acides, excepté par l'acide fluorhydrique, infusible. Ce dernier caractère n'est qu'apparent ; il est,

1. Berzélius, *Traité de Chimie;* Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLIII, p. 31; t. XLIX, p. 62; Wœhler, Annales de Chimie et de Physique, t. XLVII, p. 116.

effet, impossible de chauffer le silicium amorphe de Berzélius sans qu'il s'oxyde plus ou moins ; dès lors, la fusion d'une matière réfractaire, intimement mélangée au silicium fusible par lui-même, s'oppose à agglomération et à la réunion de la masse en un culot. M. Deville a particulièrement appelé l'attention sur les difficultés spéciales qui entourent l'observation de la fusibilité des corps dont les oxydes sont presque infusibles.

D'après Berzélius, le silicium amorphe retient de l'hydrogène combiné sous forme d'hydrure ; même après une dessiccation à une température voisine du rouge, lorsqu'on le chauffe à l'incandescence, il exhale une flamme bleuâtre, que ce chimiste attribue à la combustion de l'hydrogène.

M. Deville donne une autre explication du fait. Il est impossible d'enlever par des lavages même prolongés toutes les matières étrangères qui accompagnent le silicium ; ces substances fluorées, étant oxydées par l'air, dégagent du fluor qui brûle une portion du silicium, avec production d'une flamme bleue. Un phénomène analogue se produit avec les globules d'aluminium préparés avec la cryolithe : au moment où la matière rougit, une flamme bleue apparaît ; il se forme de l'alumine et de l'acide fluorhydrique.

Le silicium amorphe chauffé très-fortement change de propriétés ; il se contracte, prend une teinte brun chocolat, devient à peu près inoxydable et inattaquable par l'acide fluorhydrique. Pour le dissoudre, on doit maintenant faire intervenir une espèce d'eau régale composée avec de l'acide nitrique et de l'acide fluorhydrique. Berzélius compare ces deux variétés de silicium au carbone presque pyrophorique qui résulte de la calcination du linge et au coke dense et difficilement inflammable qui a subi longtemps une température élevée.

Le silicium amorphe, dense et incombustible, se prépare aisément en grandes quantités par le procédé suivant, dû à M. Deville et fondé sur l'action du sodium sur le chlorure de silicium.

On prend un large tube de verre dans lequel on introduit de très-minces lames de mica, de manière à en tapisser tout l'intérieur, comme moyen de protection ; on y dispose plusieurs nacelles de porcelaine garnies de sodium. Ce tube est mis en communication avec une cornue tubulée au moyen d'un bouchon de liège. La tubulure de la cornue est également munie d'un bouchon percé de deux trous, l'un qui laisse passer un tube amenant de l'hydrogène sec, l'autre dans lequel s'engage un tube à entonnoir plongeant jusqu'au fond de la panse. Quelques gouttes de mercure versées dans la cornue suffisent pour fermer l'entonnoir. On fait arriver l'hydrogène, puis on chauffe le tube de verre au rouge ; on introduit alors dans la cornue la quantité de chlorure de silicium que l'on veut décomposer. Un seul charbon suffit pour le faire

bouillir; ses vapeurs en contact avec le sodium sont absorbées avec un dégagement considérable de chaleur et de lumière. On continue à chauffer et à distiller du chlorure de silicium jusqu'à ce que l'action paraisse épuisée et que le tube de verre soit fondu et déformé.

Le mélange de sel marin et de silicium est lavé longtemps à l'eau bouillante, puis le résidu est séché. On obtient ainsi du silicium compact qui paraît brillant et micacé lorsqu'on l'observe au soleil, en suspension dans l'eau.

Le silicium est fusible, comme l'a démontré Despretz en soumettant ce corps à la chaleur de l'arc voltaïque. Le succès de cette expérience dépend de ce que dans ces conditions la silice elle-même est liquéfiée et ne s'oppose plus à l'agglomération des globules de silicium. Il est, du reste, inutile de faire intervenir une température aussi élevée. En tassant la substance dans un creuset de platine garni intérieurement d'une épaisse couche de chaux caustique bien battue et préservé extérieurement par un second creuset et en chauffant dans un fourneau à vent, on obtient le silicium sous forme de gouttelettes elliptiques.

On peut aussi introduire le produit brut de la réaction du chlorure de silicium sur le sodium dans un creuset en charbon de cornue et chauffer dans un violent feu de forge. Le sel marin est volatilisé, la porcelaine des nacelles fond en une masse vitreuse que surnagent des globules souvent volumineux de silicium, offrant des indices de cristallisation, d'une couleur gris d'acier un peu foncée, striés parallèlement à de grands cercles qui se coupent sous des angles sensiblement égaux. Ces globules rayent et coupent le verre très-facilement, et sont très-cassants.

Le silicium se prépare encore en utilisant l'action réductrice du sodium sur la silice. On attaque un verre exempt de fer, obtenu en fondant dans un creuset de platine un mélange de 98 parties de silice, avec 27 parties de spath d'Islande et 21 parties de carbonate de potasse pur. Ce verre est pilé grossièrement et introduit, avec une quantité de sodium insuffisante pour en décomposer la moitié, dans un tube de verre ordinaire que l'on chauffe au rouge. Quand le sodium a disparu, on retire la matière noire du tube, et on l'introduit dans un creuset de charbon que l'on chauffe violemment dans un fourneau à vent. Le silicium se trouve réparti dans une masse de verre noir comme l'obsidienne, sous forme de petits globules.

L'électrolyse d'un mélange fondu composé de parties égales de fluorure de potassium et de fluorure de sodium, auquel on ajoute de la silice calcinée, donne au pôle négatif du silicium, tandis que l'oxygène se dégage au pôle positif. On emploie pour cette expérience une pile de quatre éléments Bunsen et du charbon comme électrode positive; l'électrode négative est en platine qui se convertit en siliciure fusible.

*Silicium graphitoïde.* — En décomposant par la pile un chlorure double d'aluminium et de sodium impur, M. Deville obtint une espèce de fonte grise, grenue, cassante, fusible et cristallisable, formée d'une combinaison d'aluminium et de silicium. Cette fonte attaquée par l'acide chlorhydrique laisse du silicium sous forme de lames métalliques brillantes, semblables à de la limaille de platine. M. Deville compare ce silicium au graphite.

Wœhler a indiqué le procédé suivant pour préparer le silicium graphitoïde : On fond au creuset de Hesse, à la température de la fusion de l'argent, de l'aluminium avec vingt à quarante fois son poids de fluorure double de silicium et de potassium bien sec. On maintient la masse en fusion pendant un quart d'heure, puis on laisse refroidir tranquillement. En cassant le creuset, on trouve dans une gangue blanche ou grisâtre un culot métallique, d'un gris de fer foncé. C'est une combinaison d'aluminium et de silicium, dans laquelle une grande quantité de silicium se trouve empâtée. Ces masses sont cassantes, à surface lamelleuse et à éclat métallique. On les concasse sans les pulvériser, et on les traite à chaud par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène. Le résidu, introduit dans une capsule en platine, est chauffé avec de l'acide fluorhydrique moyennement concentré pour extraire l'acide silicique; on lave et on sèche.

100 parties d'aluminium donnent 70 à 80 parties d'alliage contenant 65 à 75 pour 100 de son poids de silicium. L'aluminium détermine la cristallisation du silicium, comme la fonte provoque celle du graphite artificiel. Avec un excès d'aluminium, on peut obtenir des lamelles isolées, hexagonales. Ce silicium est très-dur, raye le verre, mais non la topaze. Densité à 10° = 2,490. Il est bon conducteur de l'électricité.

On peut le chauffer au rouge blanc dans l'oxygène sans qu'il brûle et sans qu'il change de poids. Chauffé au rouge avec du carbonate de potasse, il en décompose l'acide carbonique avec un vif dégagement de lumière, en se transformant en acide silicique. Une solution concentrée de potasse ou de soude le dissout lentement avec dégagement d'hydrogène.

Il brûle dans le chlore sec, au rouge naissant, et fournit du chlorure de silicium. Aucun acide ne l'attaque, si ce n'est le mélange d'acides nitrique et fluorhydrique. Les caractères chimiques du silicium graphitoïde sont donc les mêmes que ceux du silicium amorphe fortement calciné, observé et étudié par Berzélius.

La fusion au rouge blanc d'un mélange de verre pur et de quartz avec de l'aluminium donne un siliciure caverneux, peu fusible, qui laisse, après le traitement à l'acide chlorhydrique, du silicium graphitoïde mélangé à du silicium octaédrique.

*Silicium octaédrique.* — M. Deville obtient la variété octaédrique du silicium par plusieurs méthodes.

Un appareil fournissant de l'hydrogène bien sec est mis en communication par la tubulure avec une cornue de verre; celle-ci laisse aussi passer le col d'un entonnoir effilé. Au fond de la cornue on verse un peu de mercure qui ferme les extrémités du tube et de l'entonnoir. Le col de la cornue pénètre dans un tube de porcelaine et s'y fixe par un bouchon. Ce tube, garni intérieurement de quelques nacelles en porcelaine contenant chacune 8 à 10 grammes d'aluminium exempt de fer, est placé dans un fourneau; une allonge courbe, communiquant avec un flacon refroidi et adaptée à l'autre extrémité du tube en porcelaine, permet de condenser l'excès de chlorure de silicium qu'il est nécessaire d'employer.

Les appareils sont remplis d'hydrogène; on chauffe au rouge *très-vif* le tube de porcelaine, et après avoir versé dans la cornue du chlorure de silicium, on le vaporise. La décomposition s'effectue avec dégagement de chaleur et de petites étincelles s'agitent dans l'intérieur du tube. A la fin de l'expérience, les nacelles sont remplies entièrement de grandes et belles aiguilles. Leur disposition dans le tube est de nature à faire croire que le silicium est volatil; elles sont irisées et ressemblent au fer oligiste par leur couleur, qui est gris de fer foncé avec un reflet rougeâtre. Ces cristaux rayent profondément le verre et le coupent à la manière du diamant.

On peut remplacer dans cette expérience le chlorure de silicium par du fluorure de silicium; mais alors les cristaux de silicium sont implantés sur d'autres cristaux incolores de fluorure d'aluminium, beaucoup moins volatil que le chlorure de ce métal.

Voici un autre procédé de préparation du silicium cristallisé. On fait rougir un creuset de terre et on y verse un mélange fait avec soin, composé de :

| | |
|---|---|
| Fluosilicate de potasse bien sec. . . . . | 15 parties. |
| Sodium en petits fragments. . . . . | 4 — |
| Zinc distillé et grenaillé. . . . . | 20 — |

Une réaction très-faible accompagne la séparation du silicium; la chaleur développée ne suffirait pas pour déterminer la fusion des matières en présence; on doit donc continuer à maintenir le creuset au rouge, jusqu'à ce que la scorie soit parfaitement liquide; il convient, d'un autre côté, de ne pas distiller le zinc employé comme dissolvant et milieu de cristallisation. Le creuset est cassé après un refroidissement lent; on y trouve un culot de zinc pénétré dans toute sa masse et surtout à la partie supérieure de longues aiguilles de silicium. On dissout le zinc dans

l'acide chlorhydrique; le résidu insoluble est traité par l'acide nitrique bouillant, lavé et séché avec soin, puis encore une fois repris par l'acide fluorhydrique, enfin lavé et séché. Si l'on volatilise peu à peu le zinc, en évitant une ébullition trop brusque, ce qui occasionnerait des projections, le silicium reste sous forme d'un régule fondu.

Les aiguilles de silicium sont habituellement des prismes hexaèdres, terminés soit par un pointement trièdre dont les faces reposent symétriquement sur les arêtes alternes, soit par un pointement hexaèdre très-aigu et dont les faces reposent symétriquement sur celles du prisme. D'autres aiguilles présentent des files rectilignes et groupées en faisceau de petits cristaux en apparence rhomboédriques, entés l'un sur l'autre suivant leur axe de figure et dans une situation parallèle

Fig. 249. — Cristal de silicium

Fig. 250. — Cristal de silicium.

(fig. 249). (De Sénarmont, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVII, p. 169.) Les cristaux presque microscopiques sont très-éclatants. Les angles aux arêtes culminantes, mesurés sur les pointements trièdres des prismes ou sur les rhomboèdres, ont donné 70°32′, ce qui conduit au tétraèdre régulier. On doit donc rejeter la forme rhomboédrique comme forme primitive et adopter l'octaèdre régulier. Lorsque deux faces parallèles d'un octaèdre régulier disparaissent par l'extension anormale des six autres, cet avortement partiel change le solide en un véritable rhomboèdre sous l'angle du tétraèdre régulier. On rencontre du reste, outre les chapelets de pseudo-rhomboèdres, des chapelets (fig. 250) d'octaèdres parfaits enfilés sur une même normale commune à deux de leurs faces parallèles. Le cristal extrême est alors le seul qui simule encore un pointement rhomboédrique; enfin on a obtenu des octaèdres

presque isolés avec l'angle de 109° 28′, et dans certains cas des troncatures sur les arêtes formées par les faces du dodécaèdre rhomboïdal. Le prisme hexagonal lui-même doit être envisagé comme un dodécaèdre rhomboïdal très-allongé parallèlement à l'une des diagonales qui joignent les angles trièdres, surmonté par trois faces d'un tétraèdre régulier.

Ces observations ne laissent subsister aucun doute, malgré des apparences contraires, sur le système auquel appartiennent les cristaux de silicium, dont l'isomorphisme avec le diamant se trouve établi.

Il se pourrait que les beaux cristaux à base hexagonale obtenus par M. Wœhler et décrits à propos du silicium graphitoïde dépendissent aussi du système régulier. Le silicium cristallisé par fusion sous la forme d'une pyramide à 6 pans, entièrement semblables aux diamants à faces courbes, peut aussi être rapporté au solide à 68 faces (hexakisoctaèdre). Les propriétés physiques et chimiques des cristaux sont du reste absolument les mêmes pour le silicium cristallisé en octaèdres, ou pour celui en lamelles désigné sous le nom de graphitoïde.

Le silicium cristallisé peut être fondu à haute température et coulé comme de la fonte ; il cristallise en se solidifiant, et sa surface brillante offre des lignes qui se coupent sous un angle voisin de 60 degrés.

La théorie de ces opérations et du mode de cristallisation du silicium est fort simple. Le métal alcalin, le sodium, enlève au chlorure de silicium ou au fluorure simple ou double l'élément comburant électronégatif et forme un corps fusible salin. Le silicium devenu libre rencontre un dissolvant, aluminium ou zinc, qu'il sature à température élevée et dont il se sépare par un refroidissement ménagé, comme le graphite se sépare de la fonte.

Dans l'action du chlorure de silicium en excès sur l'aluminium, on comprend moins aisément la volatilisation apparente du silicium ; les expériences de M. Troost sur l'effet de transport qu'exercent de petites quantités de chlorure ou de fluorure de silicium sur le silicium et la théorie qu'il a donnée du phénomène peuvent être invoquées pour rendre compte du résultat singulier observé par M. Deville.

L'étincelle électrique éclatant entre des pôles de silicium donne un spectre dont les raies sont (fig. 251) : $\alpha$ 637 (vive) ; $\alpha$ 635 (très-vive) ; $\beta$ 599,3 (vive) ; 597 ; $\gamma$ 505,8 ; 504

Les propriétés chimiques ont été écrites à propos des diverses variétés du silicium.

Le silicium est l'un des éléments les plus répandus et les plus abondants. Sous forme de silice, d'acide silicique libre ou combiné à diverses bases, il constitue le principe essentiel d'une foule de roches et de minéraux (voyez *Acide silicique et silicates*).

*nt, poids atomique.* —
:omique du silicium a
à de nombreuses dis-
les divergences d'opi-
ent surtout sur la for-
convient d'adopter pour
:ique, le chlorure et le
silicium.

fait observer que la
ı du feldspath est telle
l'alun anhydre, $SO^3KO$
$Al^2O^3$, on remplace le sou-
uantité de silicium né-
ır former de l'acide si-
c l'oxygène de l'acide
on obtient le feldspath,
ribue la formule $SiO^3KO$
$Al^2O^3$.

ınt à l'acide silicique la
), le silicate d'alumine
ı renfermerait 9 atomes
mbre peu admissible.
:mule $SiO^2$, le silicate
enfermerait 4 atomes 1/2
ique ou 2 atomes d'alu-
9 atomes d'acide.
formule $SiO^3$, qui sem-
ıs probable à Berzélius,
calculé d'après l'aug-
le poids éprouvée pen-
ation du silicium cal-
ifié par l'acide fluorhy-
té trouvé égal à 22,22.
ı silicofluorure de ba-
it au nombre peu éloi-
malgré l'influence des
ibles dans la détermina-
ivalents du fluor et du

ıdant sur l'état de con-
s éléments dans le fluo-
:ium et le fluorure de

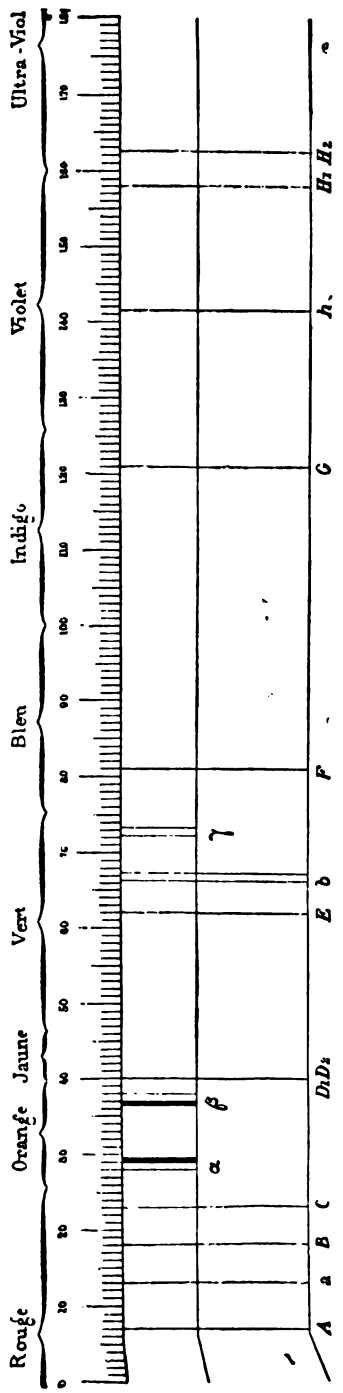



Fig. 251. — Silicium.

bore. M. Dumas et Gerhardt rejetèrent les formules $SiO^2$, $SiFl^2$ et adoptèrent $SiO^3$, $SiFl^3$.

Il est à remarquer, en effet, que dans le fluorure et le chlorure de silicium 1 volume de gaz ou de vapeur correspond à 2 volumes de fluor ou de chlore, tandis que dans les composés analogues du bore 1 volume de gaz ou de vapeur renferme 1,5 volume de chlore ou de fluor; une semblable différence rend peu admissible une analogie de constitution chimique exprimée par des formules semblables $SiO^2$, $SiFl^2$, $BoO^3$, $BoFl^3$. Dans les fluosilicates alcalins et alcalino-terreux, le rapport entre le fluor combiné au métal et celui du fluor uni au silicium est égal à 1 : 2, tandis que dans les fluoborates le rapport du fluor uni au métal à celui combiné au bore est de 1 : 3. Cette relation plaide également pour la formule $SiFl^3$.

Les chimistes sont actuellement d'accord pour admettre l'équivalent qui dérive des formules $SiO^2$, $SiCl^2$, $SiFl^2$, surtout depuis que M. de Marignac a démontré l'isomorphisme des fluosilicates et des fluostannates.

La détermination de l'équivalent du silicium a été faite par M. Dumas, en partant du chlorure, que l'on analyse de la même façon que les chlorures de phosphore et d'arsenic. Du chlorure de silicium parfaitement pur, bouillant tout entier à 59 degrés sous la pression de $0^{m},760$, est introduit et pesé dans une ampoule qui en est remplie, afin d'avoir une correction exacte relative à l'air déplacé. L'ampoule est brisée dans un flacon plein d'eau, et l'acide chlorhydrique formé est dosé par le nitrate d'argent. La précipitation de l'argent n'est pas gênée par la présence de la silice. La moyenne des analyses conduit à un nombre très-voisin de 14.

Le poids atomique de l'oxygène étant pris égal à 16, on est amené à adopter pour le poids atomique du silicium un nombre double de l'équivalent, comme pour le carbone.

On a donc

$$Si = 14, \quad Si = 28.$$

Les principaux composés binaires du silicium sont alors :

$$\begin{cases} [SiO^2] \\ SiO^2 \end{cases} \quad \begin{cases} [SiCl^4] \\ SiCl^2 \end{cases} \quad \begin{cases} [SiFl^4] \\ SiFl^2 \end{cases}$$

*Analyse.* — Le silicium est reconnaissable à ses propriétés physiques. Chauffé dans un courant de chlore sec, il donne du chlorure de silicium volatil que l'eau décompose en acide chlorhydrique et en silice gélatineuse dont nous indiquerons plus tard les caractères analytiques (voyez *Silice*, *Acide silicique*).

# MÉTAUX

## CHAPITRE VII

### PREMIÈRE FAMILLE — MÉTAUX ALCALINS

La famille des métaux alcalins comprend des éléments facilement oxydables et qui, à l'exception du thallium, décomposent l'eau à la température ordinaire. En s'oxydant, ils donnent des composés fortement basiques du type $[R^2\theta]$ RO, susceptibles de s'unir à l'eau pour former des hydrates du type $[RH\theta]$ ROHO.

Rangés d'après l'ordre croissant de leurs poids atomiques, les métaux alcalins connus aujourd'hui sont :

Le lithium, Li = 7 ; le sodium ou natrium, Na = 23,043 ; le potassium ou kalium, K = 39,137 ; le rubidium, Rb = 85,4 ; le césium, Cs = 132,6 ; le thallium, Tl = 204.

Sous plus d'un rapport, l'argent vient se placer à côté des métaux alcalins ; son oxyde $[Ag^2\theta]$ AgO constitue, en effet, une base assez énergique. Il s'en éloigne par son inaltérabilité à l'air et au contact de l'eau.

La différence des poids atomiques est à peu près égale à 16 ou à un multiple de 16 :

Na — Li = 16,043 ; K — Na = 16,094 ; Rb — K = 46,263 = 3 × 15,421 ; Cs — Rb = 47,2 = 3 × 15,7 ; Tl — Cs = 76,11 = 4 × 17,8.

Ajoutons que le thallium ne se rattache aux métaux alcalins proprement dits, lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, que par certains côtés de son histoire ; par d'autres, il devient l'analogue du plomb.

#### Historique et préparation des métaux alcalins.

*Potassium et sodium.* — Les trois premiers de ces corps, notamment le potassium et le sodium, sont connus depuis le commencement

du siècle; les trois derniers, au contraire, n'ont pu être mis en lumière qu'avec le secours du spectroscope : on ne les rencontre, en effet, jamais qu'à très-petites doses, disséminées dans une forte proportion de matériaux étrangers.

Depuis les travaux de Lavoisier, l'ensemble des analogies tendait à faire envisager les alcalis fixes, potasse et soude, ainsi que les terres alcalines, chaux, baryte et strontiane, comme les oxydes de radicaux métalliques inconnus et non encore isolés. Mais tout le monde sait quelle distance considérable sépare dans les sciences un fait établi et prouvé expérimentalement d'une simple induction, quelque fondée qu'elle paraisse; aussi la découverte des métaux alcalins eut-elle, au moment de son apparition, un immense retentissement. Sir Humphry Davy, secrétaire de la Société royale et professeur de chimie à l'Institut royal de Londres, l'annonça dans deux lectures faites devant la Société royale, le 12 et le 19 novembre 1807, à l'occasion de la fondation Baker. L'année précédente, Davy, en décrivant un grand nombre de décompositions et de modifications chimiques provoquées par l'électricité dans des corps dont les principes constituants étaient connus, avait fait entrevoir que ses nouvelles méthodes de recherche devaient conduire à une connaissance plus exacte des éléments vrais des corps. Cette supposition, fondée sur des analogies sérieuses, reçut donc une éclatante confirmation lorsqu'il parvint à décomposer par le courant électrique les alcalis fixes, qui avaient jusqu'alors résisté à tous les moyens d'attaque.

Dans son mémoire publié dans les *Transactions philosophiques pour* 1808, et dans la *Bibliothèque britannique*, septembre 1808, Davy décrit les diverses tentatives qu'il fit pour arriver à dédoubler les alcalis fixes avec le secours de puissants courants électriques. Il disposait de trois batteries appartenant au *Royal Institution*, l'une de 24 couples zinc et cuivre, carrés, de 12 pouces de côté, la seconde formée de 100 couples de 6 pouces de côté, et la troisième de 150 couples de 4 pouces de côté.

Avec une solution très-concentrée de potasse, il n'obtint que de l'hydrogène et de l'oxygène. En fondant la potasse au rouge vif dans une cuiller en platine mise en communication avec le pôle positif de la pile de 100 couples, et en plongeant dans l'alcali fondu un fil de platine servant d'électrode négative, il observa, pendant tout le temps que le circuit restait fermé, une lumière très-vive autour du fil négatif, et au point de contact une colonne de flamme paraissant produite par un corps combustible formé en ce point. En renversant le courant, l'extrémité du fil de platine, devenu positif, offrit une lumière vive et persistante, tandis qu'il s'éleva à travers la potasse des bulles de gaz qui s'enflammaient successivement, lorsqu'elles venaient crever au contact de

ès plusieurs tentatives infructueuses faites pour saisir et isoler
: la substance combustible produite aux dépens de l'alcali,
avant anglais finit par atteindre le but désiré.

is, dit-il, un petit fragment de potasse pure, et après l'avoir
dant quelques secondes exposé à l'atmosphère pour le rendre
ır, grâce à une légère couche d'humidité qui s'y dépose, je le
· une lame de platine isolée et mise en communication avec le
ıif d'une batterie de 250 couples de 6 et de 4 pouces de côté ;
i la surface de la potasse avec le pôle positif terminé par un
ıtıne. L'appareil se trouvait librement en contact avec l'air.
luisit aussitôt une action très-vive. La potasse commença à
x deux points électrisés ; à la surface supérieure il y avait une
vescence ; à la partie inférieure ou négative il ne se développa
ide élastique, mais je vis s'y réunir de petits globules à éclat
métallique et ressemblant tout à fait à du mercure. Les uns
ièrent aussitôt formés, en produisant une explosion et une
sez vive ; les autres se conservèrent en se ternissant et en se
d'une croûte blanche. Une série d'expériences ne tarda pas à
ncre que ces globules étaient la substance même que je cher-
ıt-à-dire un corps combustible d'une nature spéciale, la *base* ou
: de la potasse. La soude donna un résultat analogue, mais
ɔosition exige un courant plus puissant ou l'emploi de fragments
es. »

ı suite de son mémoire, Davy trace les principaux traits de
chimique de ses deux nouveaux métaux. Berzélius et de Pontin
ent beaucoup cette mémorable expérience en remplaçant l'élec-
ɔlatine par du mercure, ce qui permet d'abaisser notablement
u courant, en même temps que l'on protège le métal alcalin
ɔerté contre une oxydation trop rapide.

ɜe une solution de potasse très-concentrée et contenant encore
ents de potasse solide sur du mercure placé dans un creuset de
ɔmmuniquant avec le pôle négatif. Un fil de platine servant d'é-
ɔositive plonge dans la bouillie caustique. Le mercure s'épaissit
ı, à mesure que le métal alcalin mis en liberté vient s'y dis-
s'y combiner ; il s'y forme des cristaux cubiques d'amalgame
um, qu'il suffit de distiller dans un gaz inerte pour obtenir un
ɜ potassium.

ıanière de procéder fut étendue par Berzélius et de Pontin à la
ı d'amalgames de calcium, de baryum et de strontium. Dans
rience, l'eau et l'oxyde sont décomposés simultanément, et il
de l'hydrogène et de l'oxygène.

temps après le beau travail de Davy, Gay-Lussac et Thénard

[illegible] Leur méthode est fondée sur l'action qu'exerce le fer sur les hydrates alcalins à haute température. Elle ne réussit que dans certaines conditions faciles à expliquer aujourd'hui, grâce à la connaissance des phénomènes de dissociation. Donnons d'abord quelques détails sur l'expérience de Gay-Lussac et Thénard.

L'appareil se compose d'un canon de fusil [illegible] deux fois recourbé et chauffé dans un four à réverbère (fig. [illegible]). La partie exposée directement au feu est couverte extérieurement de lut et remplie intérieurement

Fig. [illegible]. Préparation du potassium par la méthode de Gay-Lussac et Thénard.

de tournure de fer bien décapée. L'une des extrémités *c* de ce tube s'engage dans une allonge en cuivre à laquelle s'adapte un récipient U muni d'un tube abducteur *t*. L'autre extrémité du tube *c*, inclinée à l'horizon et faisant saillie en dehors du fourneau, porte suspendue une grille à charbon, qui permet de chauffer cette portion au rouge dans toute sa longueur, et se termine par un tube recourbé plongeant dans le mercure d'une éprouvette E; elle est remplie de fragments d'hydrate alcalin préalablement fondu et coulé en plaques. Le récipient U reçoit de l'huile de naphte. Lorsque le canon bourré de tournure de fer est porté au rouge vif, presque blanc, on met du feu dans la grille pour liquéfier l'alcali qui vient en coulant se mettre en contact avec le fer. Il se produit aussitôt de l'oxyde magnétique [$Fe^3O^4$] $Fe^3O^4$; en même temps il se dé-

gage de l'hydrogène et des vapeurs de potassium ou de sodium qui se condensent dans l'huile de naphte :

$$[3Fe + 4(KH\theta) = Fe^3\theta^4 + 4K + 4H],$$
$$3Fe + 2(KOHO) = Fe^3O^4 + 2K + 2H.$$

Le mercure de l'éprouvette E qui ferme l'extrémité antérieure du tube en fer sert de soupape de sûreté en cas d'obstruction, ce qui arrive assez souvent.

La théorie de cette expérience n'est pas aussi simple que semble l'indiquer l'équation précédente. Le fer ne s'oxyde pas dans les parties les plus chaudes du canon de fusil. La portion du métal qui retient l'oxygène, principalement à l'état de protoxyde, est située vers la sortie, là où la température est moins élevée qu'au centre ; cet oxyde est entouré de potasse et forme avec elle un magma compact et difficilement attaquable par l'eau. Il est cependant indispensable de chauffer le tube à une haute température et de faire arriver l'alcali rapidement. M. Deville explique ces contradictions apparentes de la manière suivante : La potasse hydratée qui traverse les parties les plus chaudes du tube n'est pas réellement décomposée par le fer, mais dissociée par la chaleur seule; il se produit une atmosphère contenant de l'oxygène, de l'hydrogène et des vapeurs d'oxyde et de métal alcalins. Ces éléments se recombineraient intégralement dans les portions moins chaudes du tube s'ils n'y rencontraient un excès de fer qui s'empare d'une portion de l'oxygène. L'oxyde de fer ainsi formé serait lui-même réduit à nouveau par la vapeur de potassium ou de sodium, si la couche de potasse ou de soude, résultant d'une action commençante de cet ordre, ne constituait un vernis préservateur.

De là ce mélange intime de potasse et de protoxyde de fer et la nécessité de faire marcher l'opération très-vite, afin de ne pas laisser à la réduction le temps de se compléter. Cette méthode, ainsi que la première, n'a plus qu'un intérêt historique. La préparation du potassium et du sodium s'effectue aujourd'hui par le procédé de Curaudeau et de Brunner, perfectionné par MM. Donny, Mareska et Deville.

Le procédé de Brunner est fondé sur la réduction des carbonates alcalins par le charbon à haute température, réduction dans laquelle il se dégage de l'oxyde de carbone. On a

$$[CO^3M^2 + C^2 = 3CO + M^2],$$
$$CO^2KO + C^2 = 3CO + K.$$

Grâce aux modifications apportées par M. Deville, il est devenu, pour le sodium surtout, tellement facile et pratique qu'il se prête à l'extraction industrielle de ce métal.

Dans l'ancienne méthode de Brunner, on chauffait au rouge vif un mélange intime de carbonate alcalin et de charbon; la calcination à l'abri de l'air d'un tartrate alcalin fournit directement un semblable mélange. La réduction a lieu dans une bouteille en fer forgé B (fig. 253), lutée extérieurement et couchée horizontalement dans un bon fourneau à vent. La bouteille repose sur deux briques réfractaires; elle porte à son extrémité antérieure un tube *t* en fer, vissé et luté, faisant saillie en dehors du fourneau, et dont l'extrémité libre s'engage dans un récipient en cuivre C et D. Le récipient est partagé en deux compartiments par une cloison verticale médiane *c*, qui ne descend pas jusqu'au fond et vient plonger dans de l'huile de naphte, dont la surface est un peu plus élevée que le bord inférieur de cette cloison. Le vase CD est formé de deux parties indépendantes C et D, s'emboîtant l'une dans l'autre; il est plongé dans de l'eau froide contenue dans le cylindre extérieur O. Les gaz et les vapeurs qui sortent de la bouteille à réaction par le tube *t* sont donc obligés de passer sous la cloison *c* en barbottant à travers l'huile de naphte avant de sortir par la tubulure *b*, qui fait face à l'orifice de *t*.

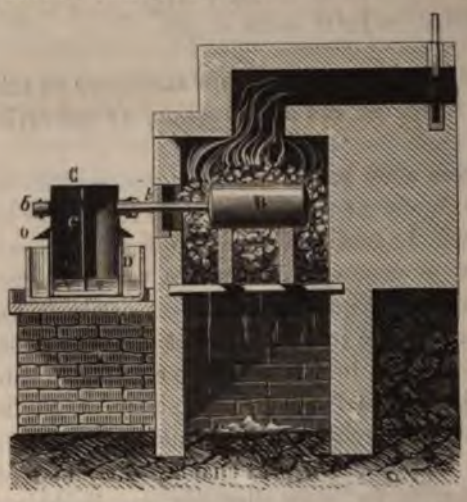


Fig. 253. — Préparation du potassium par le procédé Brunner.

Les rendements, surtout pour le potassium, sont souvent très-faibles ou nuls, et le tube *t* s'obstrue très-facilement par suite du dépôt d'une matière pulvérulente noire; il est donc indispensable de dégager de temps en temps la lumière de ce tube en enfonçant par la tubulure *b* un ringard qui traverse un trou percé dans la cloison médiane.

Les causes de ces pertes et de cette diminution de rendement ont été étudiées avec soin.

MM. Donny et Mareska[1] ont observé qu'en faisant arriver dans un récipient spacieux un mélange d'oxyde de carbone et de vapeurs de potassium ou de sodium, il n'y avait plus condensation du métal alcalin. Les deux corps réagissent l'un sur l'autre avec une production d'oxyde de

1. Mareska et Donny, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XXXV, p. 147.

de charbon, ainsi que de composés particuliers détonant
)n combat cet inconvénient en remplaçant le récipient de
une boîte en tôle allongée et plate *s*, *d*, ouverte à ses deux
et dont l'une se
un col arrondi
l de la cornue;
timètres de lon-
2 de largeur et
s d'épaisseur, et
de deux pièces,
iquées l'une sur
sujetties par des
on (fig. 254).
cornue, portée
mmence à émet-
urs métalliques
au contact de
ste le récipient.

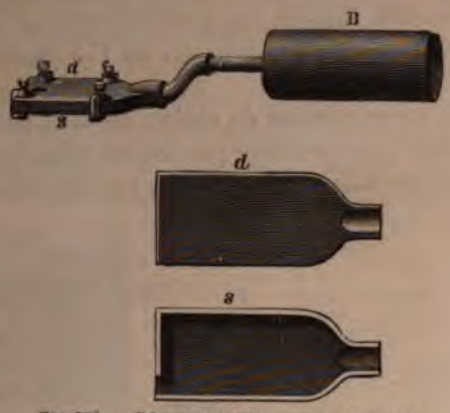


Fig. 254. — Récipient de MM. Donny et Mareska.

lin s'y condense aussitôt, tandis que l'oxyde de carbone
r l'autre extrémité et brûle avec une flamme bleue. Au bout
eure le récipient est plein; on le détache et on le laisse
s de l'huile de naphte. Avec 800 grammes de crème de
e on obtient ainsi 200 grammes de potassium, le rende-
que étant de 350 grammes. Au lieu de luter la bouteille en
e contenter de la saupoudrer avec du borax pendant qu'elle
ce sel, en fondant, forme un vernis suffisant pour préserver
ydation.

a réalisé un autre progrès très-important en substituant au
ne de carbonate alcalin et de charbon, obtenu par la calci-
artrate, crème de tartre, un mélange de carbonate alcalin,
t de craie.

corps empêche la masse de se fritter, et le sel alcalin de
charbon en fondant; enfin l'acide carbonique provenant
position de la craie entraîne les vapeurs métalliques dans le
ndensateur.

dium on procède à peu près de même, en remplaçant le
calcination d'un mélange de crème de tartre et de tartrate
un mélange de 20 parties de carbonate de soude sec, de
houille pulvérisée et de 5 parties de craie. La boîte métal-
t de récipient est disposée verticalement, elle est ouverte
antérieure dans toute sa hauteur; les gaz plus légers que
sodium viennent brûler à la partie supérieure, tandis que

le sodium se condense à la partie inférieure, d'où il s'écoule dans une marmite contenant de l'huile de naphte.

1 kilogramme 400 grammes du mélange précédent fournissent 400 grammes de sodium. Il sert principalement dans les opérations industrielles. En petit, on peut employer un mélange intime de 717 parties de carbonate de soude sec, de 175 parties de charbon et de 108 parties de craie.

La préparation du sodium est bien plus régulière que celle du potassium ; elle ne donne pas lieu aux mêmes dangers d'obstruction des tubes ni aux mêmes réactions des vapeurs métalliques sur l'oxyde de carbone.

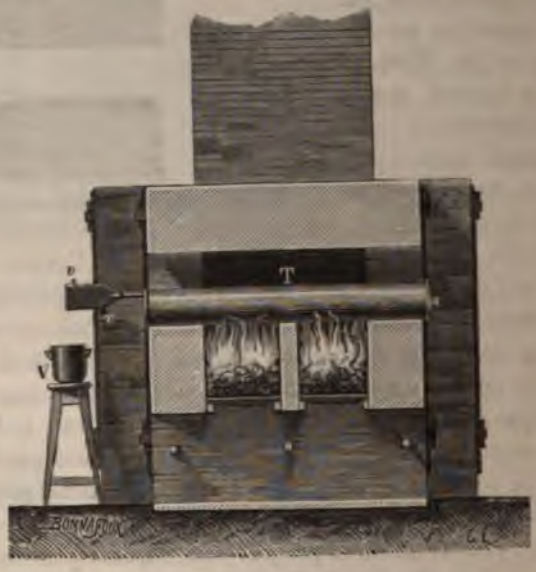



Fig. 255. — Préparation du sodium par le procédé de M. Deville.

La température de la réduction du carbonate de soude par le charbon est sensiblement moins élevée ; aussi a-t-on pu substituer à la cornue en fer de simples tubes T en tôle (fig. 255), lutés extérieurement, de $1^m,20$ de longueur et de $0^m,14$ de diamètre intérieur, avec une épaisseur de 10 à 12 millimètres. Le mélange se charge par la partie postérieure sous forme de gargousses enveloppées de toile ou de papier, de sorte que l'opération peut fonctionner d'une manière continue. Tous ces perfectionnements ont permis d'atteindre pour le sodium le prix de revient de 9 fr. 25 cent. (Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLIII, p. 18 ; t. XLVI, p. 421). Pour purifier le métal ainsi obtenu, il suffit de le fondre sous l'huile de naphte et de le couler dans une lingotière.

Le potassium brut est filtré par pression à travers un nouet de linge immergé dans l'huile de naphte chauffée à 60 degrés ; le produit est ensuite distillé dans une cornue en fer munie d'un col qui plonge dans un récipient condensateur contenant de l'huile de naphte. Sans cette précaution, on s'exposerait à des explosions, en maniant au contact de l'eau le métal impur.

*Rubidium et césium.* — Un premier mémoire de MM. Kirchhoff et Bunsen, rédigé en avril 1860 et traduit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LXII, se rapporte à la méthode spectroscopique appliquée à la recherche des métaux alcalins et alcalino-terreux connus à cette époque. Au mois de mai de la même année, dans une lettre adressée à M. du Bois-Reymond, M. Bunsen annonçait à l'Académie de Berlin l'existence d'un nouveau corps simple, le césium, appartenant au groupe des métaux alcalins et découvert dans l'eau minérale de Kreutznach, dans les eaux mères des salines de Dürckheim et dans la source d'Ungemach à Baden. Le 28 février 1861, l'Académie de Berlin recevait une nouvelle communication relatant la découverte d'un cinquième métal alcalin extrait du lépidolithe de Saxe; ce métal reçut le nom de rubidium.

M. Bunsen a appliqué à l'extraction du rubidium une méthode analogue à celle de Brunner. Il a reconnu que sa séparation, moins facile que celle du sodium, s'effectue plus aisément que pour le potassium. La présence du carbonate de chaux est également très-utile et la quantité de charbon employée doit être exactement dans le rapport nécessaire pour réduire l'oxyde métallique et transformer l'acide carbonique en oxyde de carbone. Le mélange employé se composait de :

| | |
|---|---|
| Bitartrate de rubidium. . . . . | 89,55 |
| Tartrate neutre de chaux (hydraté). . . . . | 8,46 |
| Noir de fumée pur . . . . . | 1,99 |
| | 100,00 |

La réduction s'effectue dans un canon de fusil recourbé AB (fig. 256), dans lequel on introduit le mélange. Ce canon doit être parfaitement décapé à l'intérieur et exempt d'oxyde. L'appareil condensateur se compose d'un tube de fer fermé à l'une de ses extrémités, d'un diamètre un peu plus petit que celui du tube A ; il peut être refroidi par un courant d'eau entrant en *a* et sortant en *bc*. Dès que la réduction commence, on fait pénétrer le condenseur dans le canon de fusil A, de telle sorte que l'extrémité de ce dernier vienne plonger de quelques millimètres dans la cuve *d* remplie de 10 à 15 centimètres cubes de pétrole. 75 grammes de bitartrate de rubidium ont donné 5 grammes environ de métal (19 pour 100 de la quantité théorique); dans l'inté-

rieur du tube il restait un composé détonant d'oxyde de carbone et de rubidium.

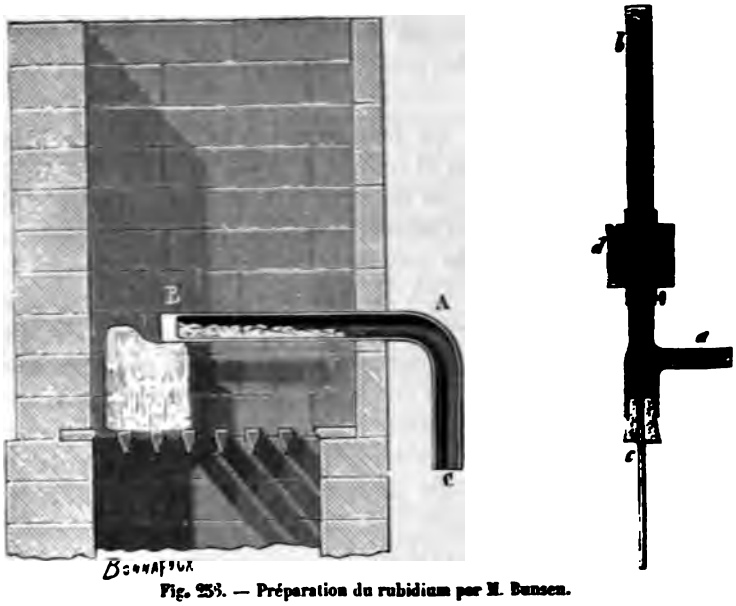



Fig. 253. — Préparation du rubidium par M. Bunsen.

Le césium n'a pas encore été isolé à l'état métallique.

*Lithium.* — Davy obtint le premier le lithium en décomposant la lithine par la pile. Matthiessen isola plus facilement ce métal par l'électrolyse du chlorure fondu (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIV, p. 10). Voici quelques détails sur ce sujet : Du chlorure de lithium pur est fondu dans un petit creuset de porcelaine placé sur une lampe à alcool à double courant; on le décompose par le courant d'une pile de 4 à 6 éléments Bunsen. On prend comme pôle positif une petite baguette de coke (charbon des cornues à gaz) et pour pôle négatif un fil de fer de la grosseur d'une aiguille à tricoter. Au bout de quelques secondes, il se forme au-dessous de la surface du chlorure fondu un petit globule de lithium qui s'attache au fil de fer et qui atteint bientôt la grosseur d'un petit pois. Pour le recueillir, on soulève le fil de fer avec le globule par l'intermédiaire d'une petite cuiller en fer et l'on retire le fil. Le métal reste dans la cuiller et se trouve préservé du contact de l'air par le sel qui s'est figé autour de lui. En répétant cette opération de trois en trois minutes et en laissant refroidir chaque prise sous l'huile de naphte, on parvient à réduire en peu de temps 30 grammes de chlorure.

M. Troost (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LI, p. 111)

s'est servi du même procédé, en modifiant un peu l'appareil, pour éviter la perte de chlorure projeté en petites gouttelettes par les bulles de chlore. Il emploie un creuset de fonte de 12 centimètres de hauteur sur 52 millimètres de diamètre à l'ouverture. Ce creuset (fig. 257) est hermétiquement fermé à la partie supérieure par un disque de fer ajusté au tour et qui est lui-même percé de deux ouvertures : l'une de 5 millimètres de diamètre laisse passer le pôle négatif, l'autre de 31 millimètres de diamètre maintient et reçoit un cylindre en tôle de 29 millimètres de diamètre intérieur, descendant jusqu'à la moitié de la hauteur du creuset. Le cylindre en tôle est lui-même revêtu intérieurement d'un tube en porcelaine, dans l'intérieur duquel plonge le pôle positif. De cette manière le chlorure projeté se dépose sur les parois du tube de porcelaine et retombe dans le creuset. Le lithium s'accumule autour du pôle négatif et l'expérience peut marcher seule pendant plusieurs heures. On remplace le chlorure à mesure qu'il disparaît, en projetant des morceaux de ce sel sec par le tube en porcelaine.

Fig. 257. — Préparation du lithium (procédé Matthiessen et Troost).

M. Troost a en vain cherché à isoler le lithium par les procédés de réduction du carbonate par le charbon ou de la lithine par le fer, en employant les plus hautes températures réalisables dans ces sortes d'expériences.

Le sodium réduit le chlorure de lithium en donnant un alliage.

*Thallium.* — En mars 1861 M. W. Crookes annonçait dans le *Chemical News* qu'un dépôt sélénifère du Hartz, soumis à l'analyse spectrale, lui avait présenté une ligne verte caractéristique ; il retrouva un peu plus tard (mai 1861), et en plus grande abondance, les mêmes indices d'un nouvel élément dans un soufre de Lipari. Crookes n'eut pas le bonheur de pousser sa découverte jusqu'au bout et de séparer le nouveau corps simple, qu'il envisageait comme appartenant à la classe des métalloïdes.

Au mois d'avril de la même année, Lamy, sans connaître les travaux de M. Crookes, dont il n'avait encore été fait aucune mention dans les principales publications périodiques françaises, découvrit la même raie verte dans les dépôts des chambres de plomb de l'usine de Loos où l'on fabrique l'acide sulfurique par la combustion des pyrites belges. Mais, plus favorisé que le chimiste anglais, il parvint à isoler le nouvel élément à l'état de pureté et à le caractériser par ses propriétés.

L'extraction et la séparation du thallium de ses combinaisons sont très-facilement réalisables dans des conditions analogues à celles qui fournissent le plomb.

On précipite le métal sous forme spongieuse en plongeant une lame de zinc dans une solution d'un sel de thallium ou en soumettant celle-ci à l'électrolyse. L'éponge, lavée et exprimée, est ensuite fondue dans un creuset de fer, avec la précaution de promener à la surface du métal un courant d'hydrogène.

Le chlorure de thallium peut être réduit par fusion avec du flux noir (mélange de carbonate de potasse et de charbon) ou avec du cyanure de potassium.

L'oxalate de protoxyde de thallium fortement chauffé dans un vase en verre ou en porcelaine se transforme en acide carbonique et en thallium métallique qui fond, mélangé avec un peu d'oxyde éliminable par l'eau.

### Propriétés physiques des métaux alcalins.

Le tableau ci-contre résume les propriétés physiques des métaux alcalins et permet de les comparer.

Son examen conduit à en tirer quelques conclusions intéressantes au point de vue des relations des éléments.

En laissant de côté le thallium, qui n'est qu'à demi métal alcalin, on voit qu'à mesure que le poids atomique augmente, le point de fusion s'abaisse, tandis que la densité augmente : il est même probable que le césium serait liquide à la température ordinaire.

Les volumes atomiques ou les rapports des poids atomiques aux densités correspondantes ne sont point égaux, comme dans d'autres familles naturelles ; leurs valeurs sont à peu près des multiples par 1, 2, 4 et 5 de 11,5 volume atomique du lithium.

Les produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques sont à peu de chose près égaux et varient de 6,5 à 6,7.

La volatilité augmente avec le poids atomique.

En comptant les temps nécessaires pour volatiliser des poids égaux de chlorures alcalins introduits dans la même région d'un bec Bunsen, on observe qu'ils sont sensiblement en raison inverse des poids moléculaires de ces sels ou en raison inverse des poids atomiques des métaux.

Les métaux alcalins sont blanc d'argent, mous, ductiles et malléables.

Parmi tous les éléments, ce sont eux qui se prêtent le mieux aux recherches spectroscopiques. Généralement ils sont caractérisés, ainsi que leurs combinaisons volatiles, par une raie ou par un petit nombre de raies très-brillantes et très-nettes. Cette simplicité facilite d'autant plus les conclusions et leur donne d'autant plus de certitude, que la sensibilité de la méthode spectroscopique est plutôt trop grande que trop faible. Il est impossible de faire des observations sans voir apparaître avec plus ou moins d'intensité la raie jaune du sodium ; les poussières

| PROPRIÉTÉS | LITHIUM | SODIUM | POTASSIUM | RUBIDIUM | CÉSIUM | THALLIUM |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Poids atomique | 7 | 23 | 39,1 | 85,4 | » | 204 |
| Densité | 0,59 | 0,97225 à 15°, 0,985 (Schroeder) | 0,865 à 15° | 1,516 | » | 11,862 à 11° |
| Volume atomique | 11,86 | 25,3 | 45,2 | 56,3 | » | 17,2 |
| Chaleur spécifique | 0,9408 | 0,2934 | 0,1655 | » | » | 0,0556 |
| Chaleur atomique | 6,58 | 6,74 | 6,47 | » | » | 6,89 |
| Point de fusion | 180° | 95,6 97,6 | 62°,5 | 38°,5 | Liquide à la température ordinaire (?) | 288° à 290° |
| Point d'ébullition | Au-dessus du rouge vif. | Rouge vif, vapeur incol. | Rouge, vapeur verte. | Rouge, vapeur bleue. | ? | Rouge. |
| Couleur | Blanc d'argent. | Blanc d'argent. | Blanc. | Blanc. | ? | Gris de plomb, mou, rayé par l'ongle. |
| Dureté | Moins mou que K, Na et Rb. | Mou comme de la cire, plus dur à —20°. | Mou à 15°, cassant à 0°. | Très-mou, même à—10° | ? | ? |
| Ductilité | Ductile. | Ductile. | Ductile. | Ductile. | ? | Ductile. |
| Malléabilité | Malléable. | Malléable. | Malléable. | Malléable. | ? | Malléable. |
| Densité de vapeur | ? | ? | Normale à peu près et correspond à 2 vol. pour $K^2$. | ? | ? | ? |
| Conductibilité électrique, celle de l'argent = 1000 | | 374,3 à 21°,7 | 208,4 à 21°,4 | » | ? | 86,11 à 12° |
| Conductibilité calorifique, celle de l'argent = 1000 | ? | 365 | ? | ? | ? | » |
| Forme cristalline | » | Octaèdre quadratique avec angle culminant de 50°. La lumière émise par les faces de ces cristaux est rouge après plusieurs réflexions. On obtient ces cristaux par fusion et solidification partielle dans une atmosphère de gaz de l'éclairage. | Octaèdres quadratiques avec angle culminant de 52°. La lumière émise par les faces de ces cristaux est verte après plusieurs réflexions. | » | » | » |

ratmosphériques contiennent assez de ce métal pour la faire ressortir nettement.

Les nombres suivants, publiés par Bunsen, donnent une idée de cette sensibilité. On peut déceler avec le spectroscope :

| Milligramme. | |
|---|---|
| 0,0000003 | de sodium. |
| 0,0000009 | de lithium. |
| 0,00005 | de césium. |
| 0,00002 | de thallium. |
| 0,001 | de potassium. |

Les raies que l'on attribue à ces métaux sont celles qui se retrouvent dans l'examen de toutes leurs combinaisons. En voici les longueurs d'onde :

*Lithium.* — Sels dans la flamme d'un bec Bunsen :

| | Longueurs d'onde. |
|---|---|
| Très-brillante | 670,5 |
| Faible | 610,2 |

Avec l'étincelle dans les solutions salines, la raie 670,5 est moins vive que celle dont la longueur d'onde est égale à 610,2; on voit, en outre, une raie dont la longueur d'onde est égale à 460,4.

*Sodium.* — Dans la flamme ou avec l'étincelle on n'observe qu'une raie double correspondant à la double raie D de Fraunhofer. Les longueurs d'onde correspondantes de ces raies *très-brillantes* sont 589,5 et 588,9.

L'étincelle avec le sel marin fondu ou avec le métal donne en outre

| | |
|---|---|
| Une double raie faible | 615,6 |
| — assez vive | 568,7 |
| — faible | 498,2 |

*Potassium.* — Avec les sels dans la flamme on observe

| | |
|---|---|
| Une raie rouge double et vive | 768,0 |
| — violette faible | 404,5 |

A une haute température, ou avec l'étincelle et le sel fondu, on a en outre

| | |
|---|---|
| Une raie faible | 694,6 |
| — assez vive | 583,1 |
| — vive | 580,1 |
| — faible | 578,3 |
| — vive | 535,5 |
| — vive | 533,6 |
| — faible | 531,9 |

*Rubidium.* — Les sels de rubidium dans la flamme donnent

| | |
|---|---|
| Une raie faible | 780,0 |
| — faible | 629,7 |
| — vive | 421,6 |
| — très-vive | 420,2 |

*Césium.* — Les sels de césium donnent dans la flamme

| | |
|---|---|
| Une raie faible | 621,9 |
| — faible | 600,7 |
| — vive | 459,7 |
| — très-vive | 456,0 |

*Thallium.* — Avec l'étincelle ou dans la flamme on a

| | |
|---|---|
| Une raie verte très-brillante | 534,9 |
| Dans la flamme on a en outre des traces d'une raie | 568,0 |

État naturel.

Les métaux alcalins proprement dits, lithium, sodium, potassium, rubidium et césium, s'accompagnent assez généralement dans la nature, et là où l'on rencontre l'un d'entre eux, on est à peu près certain de trouver les autres, ne fut-ce qu'à l'état de traces. C'est sous forme de sels, et particulièrement de chlorures, de bromures, d'iodures, de fluorures, de sulfates, de nitrates, de carbonates et de silicates multiples qu'ils se présentent. Au point de vue de leur importance comme masse, on peut les ranger dans l'ordre suivant : sodium, potassium, lithium, rubidium, césium, thallium.

Le chlorure de sodium mélangé à de petites quantités de sulfate de soude, de chlorure de potassium et de sulfate de potasse constitue des gisements puissants dans le nouveau grès rouge : il est encore associé à la marne rouge supérieure ; sous cette forme, on lui donne le nom de sel gemme. Les mines les plus importantes, et dont l'exploitation se fait sur une grande échelle, sont celles de Wieliczka en Pologne, de Hall en Tyrol, de Salzburg et d'Ischl en Autriche, de Stassfurt près Magdeburg, de Vic et de Dieuze en Alsace-Lorraine, de Bex en Suisse, de Cardona en Espagne. La proportion de chlorure de sodium y varie de 94,5 à 99,9 pour 100 et s'élève en moyenne à 98,5. Ces gisements représentent donc du sel marin à peu près pur. Il en est de même pour les sources salées dues à des infiltrations d'eau atteignant les bancs de sel gemme ; le chlorure de sodium y forme à lui seul les 9/10 du résidu solide. L'eau de mer laisse après évaporation un résidu dont le poids varie entre certaines limites et qui s'élève en moyenne à 35 grammes par litre ; le chlorure de sodium y entre pour 25 à 28 grammes environ. A cette masse considérable de matériaux sodifères, il faut encore ajouter le métal diffusé sous forme de sels divers dans les terres arables, les eaux douces, les roches feldspathiques et autres, dans le natron et le borax de certains lacs, les nitrates des terrains nitrifères du Pérou et du Chili, les êtres vivants, végétaux ou animaux, l'atmosphère.

Les composés potassiques sont loin d'être aussi abondants. L'eau de mer contient au maximum 0gr,76 de potassium, tandis qu'elle peut fournir de 11gr,7 à 14gr,3 de sodium. Une grande partie des composés potassiques employés actuellement est extraite des gisements de Stassfurt et des localités environnantes. On a, en effet, rencontré, entre 255 et 304 mètres de profondeur, des bancs salins qui fournissent un produit contenant en moyenne

| | |
|---|---|
| Chlorure de potassium | 16 |
| — de magnésium | 20 |
| — de sodium | 25 |
| Sulfate de magnésie | 10 |
| Eau et impuretés | 29 |

C'est la *carnalite* impure ou *kalisalz*. L'exploitation de ces bancs, négligée au début, a acquis depuis quelques années une importance considérable au point de vue de l'industrie des sels de potasse. Ils proviennent évidemment de l'évaporation des eaux mères qui avaient déposé le sel gemme sous-jacent, à la suite de la concentration de vastes bassins d'eau salée. La nature a donc réalisé ainsi sur une grande échelle ce que Balard tentait de faire avec le secours de l'industrie humaine en cherchant à utiliser les eaux mères des marais salants pour l'extraction des sels de potasse. Les cendres des végétaux, les vinasses de betteraves ou de vin ou résidus de la distillation de l'alcool, le suint des moutons sont également des sources où l'on puise les sels de potasse. Les végétaux possèdent, en effet, la faculté d'enlever au sol ses sels de potasse et de se les assimiler. Enfin les roches feldspathiques qui se délitent continuellement à l'air forment un réservoir inépuisable de composés de potassium.

L'*oxyde du lithium* ou *lithine* a été découvert en 1817 par Arfvedson dans le pétalite d'Utoë en Suède; c'est un silicate double d'alumine et de lithine contenant de 5.7 à 26 pour 100 de ce corps. On l'a rencontré depuis dans d'autres minéraux, tels que : le lépidolithe ou mica rose de Bohême (silicate d'alumine, de potasse et de lithine avec 4,8 pour 100 d'oxyde de lithium, associé à des fluorures); le triphane ou spodumen d'Utoë et d'Amérique (silicate d'alumine contenant 6,75 à 8,8 pour 100 de lithine); la triphylline ou phosphate de protoxyde de fer contenant 3,45 pour 100 de lithine. Depuis que l'on est en possession de la méthode d'analyse spectrale, on a reconnu que le lithium est un métal très-répandu; il se rencontre aussi bien dans le sol que dans une foule de sources minérales et dans les cendres de beaucoup de végétaux, mais toujours en très-petites quantités. Bunsen a signalé sa présence dans les eaux mères des sources salées de Dürkheim, de Kissingen, de Kreuznach, d'Ungemach, de Kochbrunnen et de Soden près de Franc-

:t de Wisbaden, dans l'eau de Hall en Autriche et dans les sources :nsee, dans les eaux mères des salines d'Ausie.

*rubidium* et le *césium* ont été découverts dans ces mêmes eaux s, ainsi que dans certains minéraux lithifères, tels que le lépido- de Rosena et le mica de Zinnwald. D'après les recherches de M. Gran- ı (*Leçons faites à la Société chimique de Paris*, 1863), le rubidium ı césium existent en petites quantités dans le lépidolithe de Prague. -étalite d'Utoë. La triphylline et le lépidolithe de Rozena ne ren- ment que du rubidium et seulement des traces de césium. Les eaux Bourbonne-les-Bains, de Vichy, du Mont-Dore ont révélé la présence ultanée du rubidium, du césium et du lithium. Les eaux de Salins le Contrexéville ne contiennent que de la lithine. Ainsi dans les ı minérales aussi bien que dans les minéraux eux-mêmes la pré- e du rubidium et du césium est constamment liée à celle de la ine, qui est une des substances les plus universellement répandues. 'eau de l'Océan et celle de la mer Morte ne paraissent pas contenir rubidium et de césium en quantités appréciables, lorsqu'on opère un petit nombre de litres. Les eaux mères des salines de l'Est n'ont ni à M. Grandeau aucune trace de rubidium et de césium, tandis l y en a, ainsi que du lithium, dans celles provenant du sel gemme Villefranche; les eaux mères des salines du midi sont exemptes de ium, de rubidium, de césium et même de potassium.

I. Grandeau a trouvé du rubidium, sans traces de césium et de ium dans les résidus de la raffinerie de salpêtre. Ce métal y est oduit au cours de la fabrication par suite de l'emploi des salins de teraves. Les végétaux, en effet, selon leur espèce choisissent dans le les sels alcalins dont ils ont besoin et opèrent ainsi un véritable ge.

a betterave assimile le rubidium, le potassium et le sodium, à clusion du césium et du lithium. Le tabac absorbe à la fois du rubi- m, du potassium et du lithium en laissant la soude. Le colza choisit oude et la potasse et néglige le lithium et le rubidium. Les fruits caféier et les feuilles de thé renferment du rubidium et pas de ium, tandis que dans les cendres de cacao on n'en trouve pas traces. crème de tartre contient du rubidium.

e *thallium* accompagne d'autres métaux que les précédents. Dans minerais qui le renferment, il est disséminé en si petites quantités il a fallu pour l'atteindre non-seulement le secours du spectroscope, s encore le concours de la grande industrie chimique qui le concen- t inconsciemment dans certains produits accessoires. On le rencontre cié au soufre dans les soufres natifs de Sicile et de Lipari, dans les fures métalliques et *notamment* dans les pyrites de fer. Celles de

Namur et de Liège en Belgique, d'Alais dans le Gard, ainsi que certaines pyrites d'Espagne et de Bohême, renferment le métal dans une proportion qui peut être estimée pour quelques-unes à $\frac{1}{100000}$. Le thallium s'accumule dans les dépôts des chambres de plomb alimentées par des pyrites thallifères et c'est dans ces dépôts qu'on doit aller le chercher.

### Propriétés chimiques des métaux alcalins.

Les analogies chimiques qui relient les métaux alcalins ressortiront surtout de l'étude comparée des combinaisons plus ou moins complexes dans lesquelles ils entrent. Ils se rapprochent par leur grande oxydabilité, et en général par la facilité avec laquelle ils s'unissent aux éléments doués d'affinités électronégatives, oxygène, chlore, brome, iode, soufre, etc. Ils décomposent l'eau à froid avec dégagement d'hydrogène. Le thallium fait exception et ne décompose pas l'eau, même à 100°.

Les caractères fortement basiques de leurs protoxydes et des hydrates de ces protoxydes, ainsi que les types communs auxquels se rattachent ces combinaisons,

$$[M^2\theta]\ MO;\ [MH\theta]\ MOHO\ (M = Na, K, Li \text{ et } Tl),$$

sont des liens qui s'ajoutent aux précédents pour les constituer en une famille des plus naturelles. Les métaux alcalins sont susceptibles de produire des alliages et des amalgames. Les amalgames de potassium et de sodium se forment avec dégagement de chaleur et de lumière; ces deux derniers métaux absorbent l'hydrogène à chaud et constituent avec lui de véritables alliages à éclat métallique, $KH^2$, $NaH^2$. Au contact de l'air ou de l'oxygène secs et exempts d'acide carbonique les métaux alcalins se conservent intacts à la température ordinaire, tandis que dans l'air humide ils se ternissent très-vite.

Le rubidium est dans ces conditions plus altérable que le potassium, celui-ci plus que le sodium; le lithium résiste assez bien à l'air, même à 180° : on peut le fondre et le couler à l'air libre sans qu'il se ternisse. La combustibilité à température plus élevée de ces métaux marche dans le même sens; elle est d'autant plus grande que le poids atomique est plus élevé. Le rubidium, le potassium et le sodium chauffés modérément au contact de l'air s'enflamment; le lithium exige une température rouge.

Le thallium s'altère et s'oxyde très-vite au contact de l'air humide, surtout à 100°, non parce qu'il décompose l'eau, mais parce qu'il absorbe l'oxygène de l'air.

Projeté sur l'eau, le potassium surnage, la décompose avec effervescence d'hydrogène; le métal alcalin fond sous l'influence de la chaleur dégagée et presque aussitôt l'hydrogène s'enflamme et brûle avec une flamme pourpre violacée, due à l'influence colorante des vapeurs métalliques. Le sodium donne lieu à des phénomènes analogues, mais l'hydrogène ne s'enflamme pas, à moins qu'on n'empêche le tournoiement et le déplacement du globule métallique fondu, en employant un liquide visqueux tel que l'eau de gomme ou en plaçant le fragment de sodium sur un papier à filtre mouillé. Dans ce cas l'ignition spontanée a également lieu et la flamme est jaune.

Le lithium ne s'enflamme que sur l'acide sulfurique monohydraté.

### Usages.

Le sodium est le seul métal alcalin qui ait reçu des applications. Fabriqué industriellement, il sert à l'extraction de l'aluminium et dans une foule de réactions de laboratoire que nous trouverons plus tard.

### Analyse et détermination de l'équivalent.

La méthode spectrale fournit un moyen très-sensible de déceler les moindres traces de métaux alcalins; elle est applicable, dans les limites de sa sensibilité, à la recherche des métaux libres ou engagés dans des combinaisons diverses, mélangés ou non entre eux ou à d'autres substances.

Les colorations que ces métaux et leurs combinaisons volatiles communiquent à la flamme d'un bec Bunsen fournissent aussi, à défaut du spectroscope, un moyen de les reconnaître. A cet effet on introduit l'extrémité d'un fil fin en platine, portant la substance à essayer, dans la partie réductrice supérieure d'un bec Bunsen brûlant avec du gaz mélangé à de l'air; la couleur apparaît dans l'espace oxydant supérieur.

Le lithium et ses combinaisons volatiles donnent une coloration d'un beau pourpre; le sodium développe une coloration jaune; le potassium une teinte pourpre violacée qui est masquée par la présence de petites quantités de soude. Dans ce cas, on la saisira encore en examinant la flamme à travers un verre coloré en bleu.

Le thallium est caractérisé par une belle couleur verte.

L'expérience suivante donne une idée de la sensibilité de ce procédé pour certains métaux tels que le lithium. Au-dessus d'une flamme d'un bec Bunsen, colorée par l'introduction de quelques milligrammes de sel de lithine fixés à l'extrémité d'un fil de platine, on promène une petite

[illegible] ou ene[illegible]
[illegible] une solution de [illegible]
[illegible]. En supposant co[illegible]
[illegible] et du chlore, on [illegible]
[illegible] du metal alcalin. V[illegible]
[illegible] de l'equivalent du chlo[illegible]

# CHAPITRE VIII

## DEUXIÈME FAMILLE — MÉTAUX DIATOMIQUES

### Première section. — Calcium, strontium, baryum.

Ces trois métaux, que l'on réunit souvent sous le nom de métaux *alcalino-terreux*, sont connus depuis longtemps sous forme de combinaisons, mais ils sont moins bien étudiés à l'état de liberté que la plupart des métaux alcalins, leur séparation étant moins facile. Leurs tendances, fortement électropositives, qui leur permettent de s'unir aisément à l'oxygène, au soufre, au chlore, au brome et à l'iode, et la propriété de décomposer l'eau à la température ordinaire, les rapprochent beaucoup des éléments de la famille précédente. Nous avons déjà indiqué ailleurs (p. 249) les raisons qui conduisent à faire adopter pour eux des poids atomiques doubles de leurs équivalents de substitution; la plus sérieuse repose sur la loi de Dulong et Petit. On a aussi invoqué la non-existence de sels acides, résultant de l'union des acides bibasiques, tels que les acides sulfurique, oxalique, etc., avec la chaux, la baryte et la strontiane. En effet, si $M_{''}$ est réellement indivisible dans les réactions, il ne peut que se substituer à $H^2$, de sorte qu'avec l'acide sulfurique $SO^4H^2$, par exemple, on n'aura qu'un sulfate $SO^4M_{''}$. Cependant Berzélius a décrit un bisulfate de chaux $SO^4H^2 . SO^4Ca_{''}$ ou $SO^4CaH$; l'acide carbonique forme avec la chaux un bicarbonate. Cet argument n'est donc pas concluant et ne repose que sur des différences de stabilité.

Les analogies qui lient entre eux les métaux alcalino-terreux découlent en grande partie de l'étude des combinaisons; celle-ci tend même à élargir le cadre de la classification et à juxtaposer au calcium et au baryum d'autres métaux, tels que le plomb, qui s'en éloignent sous le rapport de l'oxydabilité. Pour tenir autant que possible compte de ces similitudes et de ces différences, nous avons formé, avec les métaux alcalino-terreux, un simple groupe d'une famille bien plus nombreuse.

On peut invoquer en première ligne les considérations cristallographiques.

Les carbonates naturels de baryte, de strontiane et de chaux (aragonite) se trouvent en cristaux rhombiques très-voisins. Il en est de même des sulfates anhydres de baryte et de strontiane; leurs cristaux sont presque identiques et appartiennent au système rhombique. Le sulfate anhydre de chaux cristallisé diffère des précédents, mais sa forme peut être ramenée d'une manière simple à celle des deux autres sulfates. Les bromates de baryte et de strontiane sont isomorphes ; il en est de même des azotates, prismes monocliniques.

Les chlorures hydratés de strontium et de calcium $\mathrm{CaCl^2 . 6H^2O}$; $\mathrm{SrCl^2 . 6H^2O}$, ont également la même forme dérivée du système hexagonal.

### État naturel.

Le calcium est très-abondant; on le trouve en couches puissantes à l'état de carbonate, de sulfate ou de silicates multiples. C'est également sous ces formes, mais en bien moindres quantités, qu'apparaissent le baryum et le strontium.

Les principaux minerais de baryum sont : La barytine ou sulfate de baryte $[\mathrm{SO^4Ba}]\ \mathrm{SO^3BaO}$ ; la withérite ou carbonate de baryte $[\mathrm{CO^3Ba}]\ \mathrm{CO^2BaO}$; la baryto-calcite, carbonate double de baryte et de chaux $[\mathrm{CO^3Ca . CO^3Ba}]\ \mathrm{CO^2CaO . CO^2BaO}$ ; l'harmotome, silicate double, hydraté, de baryte et d'alumine $[5\,\mathrm{SiO^2 . Al^2O^3 . BaO . 5}$ ou $\mathrm{6H^2O}]$ ; le psilomélane ou oxyde de manganèse barytifère.

Les minerais de strontium sont : La célestine ou sulfate $[\mathrm{SO^4Sr}]\ \mathrm{SO^3SrO}$; la strontianite ou carbonate $[\mathrm{CO^3Sr}]\ \mathrm{CO^2SrO}$.

Pour le calcium, nous citerons, outre le gypse ou sulfate et les calcaires ou carbonates, la glaubérite, sulfate double de chaux et de soude $[\mathrm{SO^4Ca . SO^4Na^2}]\ \mathrm{SO^3CaO . SO^3NaO}$ ; le phosphate tricalcique des coprolithes $[(\mathrm{PhO^4})^2\mathrm{Ca^3}]\ \mathrm{PhO^5 3CaO}$ ; l'apatite calcaire, combinaison de phosphate tricalcique avec du chlorure ou du fluorure de calcium $\{3\,[(\mathrm{PhO^4})^2\mathrm{Ca^3}] . \mathrm{CaCl^2}\}\ \mathrm{3PhO^5(CaO)^3 . CaCl}$ ; le borate de chaux ; la dolomie, carbonate double de chaux et de magnésie $[\mathrm{CO^3Ca . CO^3Mg}]\ \mathrm{CO^2CaO . CO^2MgO}$; la wollastonite ou silicate de chaux $\mathrm{3SiO^2 . CaO}$; l'œdelforsite, autre silicate de chaux $\mathrm{3SiO^2 . 2CaO}$ ; l'amphibole et le pyroxène, silicates doubles de chaux et de magnésie ; l'apophyllitte ou silicate double de chaux et de potasse.

### Préparation.

Les métaux alcalino-terreux ont été isolés, en 1808, par H. Davy, à la *suite* de ses recherches sur les radicaux des oxydes alcalins. Le procédé

suivi était à peu près le même. L'hydrate alcalino-terreux, légèrement humecté, était moulé sous forme de capsule et déposé sur une lame de platine communiquant avec le pôle positif de la pile de 500 couples, tandis que le pôle négatif, formé d'un fil de platine, plongeait dans un globule de mercure placé au fond de la capsule. La chaux éteinte humide, moins conductrice que les deux autres hydrates, était préalablement mélangée avec le tiers de son poids d'oxyde de mercure. Dans ces conditions le mercure se charge du métal mis en liberté et forme un amalgame qu'il suffit de distiller dans une petite cornue remplie de vapeurs d'huile de naphte pour avoir comme résidu, après expulsion du mercure, une masse métallique représentant le radical de l'hydrate employé. D'après les caractères énoncés dans le mémoire de Davy, il est probable que les métaux isolés n'étaient pas purs. Ainsi, selon ce savant, le calcium serait blanc d'argent, tandis que les recherches plus récentes ont montré qu'il possède une couleur jaune.

*Procédé Bunsen, modifié par Matthiessen.* — Dans son travail sur l'électrolyse (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLI, p. 354), Bunsen a montré que si l'on oppose à un charbon métallique, formant une électrode positive d'une certaine étendue superficielle, un fil métallique de la grosseur d'une aiguille à tricoter, représentant l'électrode négative, c'est-à-dire que si l'on augmente la densité du courant rayonnant de la surface large du charbon à la surface restreinte de l'aiguille, on arrive très-aisément, et avec une pile relativement faible, à réduire les chlorures fondus des métaux alcalins et alcalino-terreux. Dans le dernier cas, l'agglomération en masses cohérentes du métal mis en liberté est très-difficile ; celui-ci monte à la surface du liquide avant de s'agréger en globules et brûle rapidement. Pour éviter cet inconvénient. Matthiessen (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLIV, p. 60, et t. XLV, p. 347) a proposé les deux procédés suivants, dont le choix est déterminé par la nature du métal et les propriétés des chlorures fondus et qui peuvent s'appliquer également à l'extraction des métaux alcalins.

1° On fond ensemble deux chlorures dans des rapports atomiques simples, et l'on obtient un chlorure double *assez fusible* pour que les métaux volatils, potassium ou sodium, puissent se réunir dans la masse fondue sans se volatiliser. La température est réglée de manière à maintenir une croûte solide à la surface du chlorure fondu et au-dessus de l'électrode négative. Après refroidissement, on trouve la masse du chlorure traversée par des globules métalliques. Il suffit de broyer dans un mortier, sous une couche de naphte, pour voir apparaître les globules sous la forme de petites feuilles ou de lamelles.

2° On opère la réduction du chlorure fondu immédiatement au-dessous

de la surface, en y plongeant un fil de fer terminé en pointe. Le métal isolé monte à la surface et adhère à la pointe ; il est préservé de l'oxydation par une mince couche de chlorure fondu qui le recouvre comme un vernis et s'agrège en globules de la grosseur d'un grain de moutarde.

Voici maintenant quelques détails concernant chaque métal en particulier.

Pour obtenir le *calcium*, on fond dans un creuset de terre un mélange de 2 équivalents de chlorure de calcium et de 1 équivalent de chlorure de strontium, avec du sel ammoniac, jusqu'à ce que celui-ci se soit volatilisé. Ce mélange est coulé et refondu dans un petit creuset en porcelaine placé sur une lampe à double courant d'air. L'électricité passe d'une électrode positive en charbon de cornue, cylindrique et à surface aussi grande que possible, dans un petit fil de fer (corde à piano n° 6) long de 4 millimètres, et qui se trouve en communication avec le pôle négatif par le moyen d'un fil de fer plus fort, se joignant au premier immédiatement au-dessus de la surface qu'on laisse se solidifier autour de lui. De trois en trois minutes, ou même à des intervalles un peu plus considérables, on retire le fil avec la croûte qui y adhère et qui, broyée, laisse apparaître les globules aplatis ; ordinairement on les trouve fondus et adhérents au fil. Une pile de 6 éléments suffit. Le chlorure de calcium est seul décomposé dans cette circonstance.

Pour le *strontium* ou le *baryum*, on dépose un petit vase poreux dans un creuset en porcelaine. Du chlorure de strontium ou de baryum sec et mélangé avec un peu de sel ammoniac est introduit dans le creuset et la cellule centrale. On s'arrange de façon que le niveau du sel fondu soit plus élevé dans celle-ci qu'extérieurement. Le pôle négatif plongé dans le vase poreux est un fil de fer très-fin enroulé autour d'un fil plus gros que l'on engage dans un tuyau de pipe, en ne laissant le fil conducteur dépasser l'extrémité de ce tuyau que de 2 à 3 millimètres. Un cylindre en tôle placé dans le creuset et enveloppant la surface de la cellule représente le pôle positif. Il est facile de régler la chaleur de manière à laisser une croûte dans le vase poreux, à la surface du chlorure fondu ; le métal se rassemble au-dessous d'elle en globules (strontium) ou en poudre fine (baryum).

Bunsen a encore proposé l'électrolyse des solutions concentrées des chlorures avec un fil de platine amalgamé comme électrode négative. En employant une bouillie de chlorure de baryum faiblement acidulée à l'acide chlorhydrique et chauffée à 100 degrés, il se forme un amalgame solide, cristallin, blanc d'argent, qui, chauffé dans une atmosphère d'hydrogène et dans une nacelle en charbon préalablement calcinée, laisse une masse foncée, boursouflée, terne, dont les cavités offrent souvent l'éclat de l'argent.

Avec une solution de chlorure de calcium, le fil de platine se recouvre 'une couche grise de calcium amalgamé.

D'après Crookes, on peut obtenir assez facilement un amalgame de baryum en chauffant vers 100 degrés une solution saturée de chlorure de baryum, en présence d'un amalgame de sodium, et en renouvelant la liqueur aqueuse de temps en temps. Le produit lavé à l'eau, exprimé pour enlever l'excès de mercure, est séché et distillé dans une petite cornue contenant un peu d'huile de naphte. Après expulsion du mercure, il reste un métal blanc qui paraît encore contenir du sodium.

Caron commence par préparer un alliage de zinc et de calcium contenant 10 à 15 pour 100 de métal alcalino-terreux, en fondant 300 parties de chlorure de calcium avec 400 parties de zinc grenaillé et 100 parties de sodium et en s'arrangeant de façon à ne pas volatiliser le zinc. Cet alliage est distillé dans un creuset de charbon pour expulser le zinc ; il reste un métal jaune.

Liès-Bodard et Jobin (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LIV, p. 364) ont reconnu que l'on pouvait réduire assez facilement l'iodure de calcium par le sodium. On chauffe au rouge sombre pendant une demi-heure un mélange de 1 partie de sodium et de 7 parties d'iodure anhydre fondu, le tout placé dans un creuset en fer fermé par un couvercle vissé. Le calcium souillé par du sodium se trouve à la surface ou en globules imprégnant la masse.

### Propriétés physiques et chimiques.

Voici les propriétés, encore incomplètement étudiées, que l'on a pu établir avec les produits de l'électrolyse des chlorures, les seuls qui offrent quelque garantie de pureté.

*Calcium.* — Jaune clair, couleur du métal des cloches ou de l'or argentifère. Sa couleur devient jaune intense après deux réflexions. Dureté voisine de celle du spath calcaire. Cassure irrégulière et un peu grenue. Très-ductile, il se laisse couper, forer, limer, marteler et réduire en lamelles de l'épaisseur d'une feuille de papier pelure. Il fond au rouge.

Le calcium n'est pas sensiblement volatil. Sa densité est égale à 1,984. La conductibilité électrique à 17 degrés est représentée par 22, celle de l'argent étant 100.

Dans l'air sec il conserve son éclat ; dans l'air humide il se change en hydrate. Chauffé au contact de l'air sur une mince feuille de platine, il s'enflamme et brûle avec un vif éclat ; sa limaille, projetée dans la flamme d'un bec Bunsen, produit de belles étincelles étoilées. Le chlore attaque faiblement le calcium à froid ; à chaud, il le brûle avec une vive incandescence ; il en est de même pour les vapeurs de brome et d'iode.

Projeté dans le soufre fondu, il s'y combine avec dégagement de chaleur et de lumière. Au rouge, la vapeur de phosphore s'y unit et donne du phosphure de calcium. Le mercure le dissout à chaud et produit un amalgame blanc.

Le calcium décompose facilement l'eau à la température ordinaire et se convertit en hydrate de chaux avec dégagement d'hydrogène et de chaleur. Les acides azotique, sulfurique et chlorhydrique étendus accélèrent la réaction et peuvent provoquer l'inflammation. Au contact de l'acide azotique monohydraté, il devient passif et conserve son éclat : ce n'est qu'à l'ébullition que la passivité disparaît et qu'il y a oxydation vive.

*Strontium.* — Il ressemble au calcium par sa couleur, mais il est un peu plus foncé que lui. Densité = 2,5041 à 2,5796 ; moyenne = 2,5418. Les propriétés chimiques sont les mêmes que celles du calcium.

*Baryum.* — Le baryum pur n'a été obtenu que sous la forme d'une poudre fine, de couleur jaune et décomposant l'eau à la température ordinaire.

### Analyse et détermination de l'équivalent.

Les trois métaux alcalino-terreux et leurs combinaisons se reconnaissent facilement au spectroscope et donnent des raies et des spectres caractéristiques et que l'on peut observer en employant la flamme chaude d'un bec Bunsen. Les apparences sont néanmoins moins simples qu'avec les métaux alcalins.

Voici l'énumération des principales raies avec leurs longueurs d'onde (voyez aussi la *Planche coloriée des spectres métalliques*) :

1° *Calcium* (étincelle dans les solutions ou chlorure de calcium dans les flammes) : 626,5 ; 620,2 (très-vive) ; 618,1 (très-vive) ; 593,5 ; 554,3, milieu, assez vive ; 551,7, milieu, assez vive ; 422,6.

2° *Strontium* (étincelle dans les solutions de chlorure et chlorure dans la flamme) :

662,7 gauche d'une bande assez vive, dégradée à droite.
649,7 — faible, —
636,4 — vive, —
624,3 — diffuse, —
605,8 droite d'une bande très-vive, dégradée à gauche.
603,1 milieu d'une bande diffuse.
460,7 assez vive ; 421,5.

Dans la flamme avec le chlorure on observe en outre les raies : 655,0, milieu, très-vive ; 460, 7, vive appartenant au spectre propre du chlorure.

' *Baryum* (étincelle dans les solutions salines) : 553,5, assez ; 531,2; 524,2, milieu, très-vive; 513,6, milieu, vive; 493,2; ,6.

es composés volatils des métaux alcalino-terreux colorent d'une ma- e caractéristique la flamme d'un bec Bunsen brûlant avec de l'air, ir :

Le calcium en rouge tirant à l'orangé.
Le strontium en rouge cramoisi.
Le baryum en vert pâle jaunâtre.

our les réactions au moyen de la voie humide et le dosage, voyez *iposés et sels des métaux alcalino-terreux.*

e poids atomique du calcium a été établi par Berzélius, Marignac, aas, Erdmann et Marchand : 1° par la pesée du chlorure d'argent iltant de la précipitation complète d'un poids connu de chlorure ydre par un excès de nitrate d'argent; 2° par l'analyse du carbonate haux pur, artificiel ou naturel (spath d'Islande transparent); 3° par étermination du poids de sulfate de chaux formé avec une quantité e de chaux pure.

es méthodes analogues, et notamment la première, ont permis de les équivalents ou les poids atomiques du strontium et du baryum. n a adopté :

$$Ca = 40; \quad Sr = 87,5; \quad Ba = 137,2.$$

Usages.

s métaux alcalino-terreux n'ont pu recevoir aucune application à t de liberté.

## Deuxième section. — Magnésium, zinc, cadmium, indium.

magnésium, le zinc et le cadmium constituent un groupe assez rel répondant aussi bien aux caractères physiques et chimiques qu'à rme et aux types des combinaisons qu'ils engendrent; des relations morphisme bien tranchées viennent encore à l'appui de cette clas- tion.

ec son ancien poids atomique 75,6, qui donnait à son principal e la formule [InO] InO, l'indium venait se juxtaposer sans diffi- à ce groupe, et s'y reliait en outre par des analogies de propriétés ques et chimiques. La détermination de la chaleur spécifique, faite Bunsen et trouvée égale à 0,0570, conduit à faire attribuer à l'in- un poids *atomique 1,5 fois plus* fort et égal à 113,4, si l'on veut

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Chaleur de formation pour

| | | |
|---|---|---|
| $MgO$ | 149000 | calories |
| $ZnO$ | 85400 | — |
| $CdO$ | 65600 | — |

### Magnésium.

Bergman et Marggraff distinguèrent les premiers la magnésie de la chaux. Davy, vers 1808, reconnut la nature complexe de cet oxyde terreux. Le magnésium fut isolé pour la première fois sous forme compacte et en globules fondus par M. Bussy, par l'action du potassium sur le chlorure de magnésium anhydre (*Journal de Chimie médicale*, t. VI, p. 141), dans un creuset en platine fermé.

Le procédé étudié par MM. Deville et Caron permet d'obtenir le métal industriellement; il repose sur les mêmes principes et n'est qu'une modification plus pratique de l'expérience de M. Bussy. Les auteurs (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LXVII, p. 340) font réagir le sodium sur le chlorure de magnésium chauffé au rouge. Le chlorure est préparé par la méthode de Liebig, consistant à évaporer la dissolution d'un mélange de chlorure de magnésium hydraté et de sel ammoniac; le résidu desséché est calciné dans un creuset jusqu'à expulsion du sel ammoniac et fusion du chlorure anhydre; il convient de verser le sel double dans un creuset préalablement rougi, afin de terminer l'opération le plus rapidement possible. On coule la masse fondue et bien limpide sur une plaque de fer polie et propre, en laissant au fond du creuset une carcasse de magnésie. Comme fondant on emploie du fluorure de calcium, auquel on fait subir une purification préalable. La chaux fluatée naturelle en cristaux limpides est réduite en poudre fine, mouillée avec de l'acide sulfurique concentré et froid qu'on enlève après quelques jours de contact par des lavages prolongés à l'eau distillée. Le résidu est desséché et calciné au rouge naissant. On dissout ainsi, outre la silice, une certaine quantité d'acide phosphorique.

Pour obtenir le magnésium, on pèse et on mélange rapidement :

| | | |
|---|---|---|
| Chlorure anhydre | 600 | grammes. |
| Fluorure de calcium purifié | 480 | — |
| Sodium bien essuyé et coupé en fragments de 1 à 2 centimètres cubes | 230 | — |

Ce mélange est versé directement dans un creuset de terre chauffé préalablement au rouge et maintenu dans un fourneau au milieu de charbons incandescents. On couvre aussitôt avec un couvercle que l'on

maintient solidement au moyen de poids pendant tout le temps que la réaction met à s'achever, ce qui ne dure que quelques minutes. Le creuset est alors rempli d'une masse fluide, composée de sel marin, de chlorure de magnésium en excès et de fluorure de calcium fondus, au sein de laquelle le métal isolé se trouve disséminé en globules microscopiques. On remue avec une tige en fer un peu grosse et bien propre, pour rendre le mélange homogène. Le creuset est alors retiré du feu, abandonné pendant quelques instants au refroidissement, après quoi on y verse par petites portions du fluorure de calcium pur, sec et pulvérisé, de manière à accélérer le refroidissement, en même temps qu'avec la tige de fer on brasse la masse liquide, qui devient pâteuse. On voit apparaître des globules métalliques que la tige de fer rapproche et soude entre eux. Si l'on a bien opéré, tout ou presque tout le magnésium se trouve réuni en un gros culot occupant la partie supérieure de la masse saline, au moment où elle se solidifie complètement. On casse le creuset quand il est froid et au moyen de quelques coups de marteau on sépare facilement le culot et quelques petits globules emprisonnés dans la scorie. Il pèse environ 92 grammes pour les doses employées et représente les trois quarts du rendement théorique. Par la refusion de la scorie on peut encore extraire une certaine quantité de métal.

Au lieu du mélange précédent, on emploie aussi :

| | | |
|---|---|---|
| Chlorure de magnésium anhydre. . . . . | 600 | grammes. |
| Mélange de sel marin et de chlorure de potassium à équivalents égaux (fondant de Wœhler). . . | 100 | — |
| Fluorure de calcium pur. . . . . | 100 | — |
| Sodium. . . . . | 100 | — |

Le tout est jeté dans un creuset de terre rougi ; l'opération est conduite à peu près comme il est dit plus haut, mais on n'ajoute pas de fluorure pendant le refroidissement.

Pour faire des lingots, on introduit dans un creuset chaud du fondant de Wœhler et des globules de magnésium brut décapés à l'acide nitrique. On fait fondre le tout. Bientôt le métal vient surnager la scorie saline ; mais, au moment où celle-ci va se solidifier, le magnésium devient plus dense qu'elle et tombe au fond du creuset, où il se réunit en un seul culot. Le métal ainsi préparé n'est pas pur ; il contient du charbon, du silicium et de l'azoture de magnésium.

Pour le purifier, on doit le distiller en utilisant le dispositif suivant : Un tube en charbon de cornue de 40$^{c}$,5 de diamètre intérieur est placé dans un tube de terre réfractaire verni intérieurement ; l'intervalle annulaire, qui ne doit pas être très-grand, est rempli de sable fin et fermé aux deux bouts par un lut argileux. Les deux tubes concentriques

ont la même longueur. Le tube en charbon est fermé par deux bouchons B de même substance, percés et portant des tubes en verre H, H′ pour l'introduction et la sortie du gaz hydrogène pur et sec. Le système est placé dans une position fortement inclinée dans un bon fourneau à réverbère A, les extrémités sortant de chaque côté d'au moins 15 centimètres. L'hydrogène entre par la partie supérieure et sort par en bas

Fig. 258. — Distillation du magnésium.

Au centre du tube interne on place une nacelle en charbon N contenant le métal ; au devant de la nacelle, du côté de l'arrivée du gaz, se trouve un diaphragme en charbon D destiné à éviter la déperdition de la chaleur par le mouvement de l'hydrogène. Quand tout est en place, on chauffe au rouge presque blanc ; la distillation du métal est accusée par l'éclat que prend le jet d'hydrogène allumé à l'extrémité du tube de sortie (fig. 258).

Matthiessen a isolé le magnésium en mélangeant en solution 4 équivalents de chlorure de magnésium et 3 équivalents de chlorure de potassium ; on ajoute du sel ammoniac, on évapore à sec et on fond. La masse est électrolysée par le procédé Bunsen ; le magnésium, étant plus lourd que le mélange des deux sels fondus, tombe au fond (Matthiessen, *loc. cit.*).

*État naturel.* — La magnésie est un corps assez abondant ; ses principaux minerais sont : la dolomie ou carbonate double de chaux et de magnésie ; divers silicates anhydres ou hydratés simples ou complexes, tels que le péridot [$SiO^2 . MgO$] $SiO^2MgO$, le talc, l'olivine, la serpentine, l'asbeste, l'écume de mer.

*Propriétés physiques.* — Le magnésium est un métal blanc d'argent, malléable et ductile, se laissant limer et polir. Sa densité est égale à 1,75 ; il fond vers la température d'ébullition du zinc et peut être distillé dans un courant d'hydrogène à une température un peu plus élevée. La conductibilité électrique à 17° est représentée par 25,47, celle de l'argent à 0° étant 100. Sa chaleur spécifique est égale à 0,2499. Il a la dureté du spath calcaire et cristallise en octaèdres.

*Propriétés chimiques.* — Inaltérable dans l'air ou l'oxygène secs à la température ordinaire, le magnésium prend feu un peu au-dessous de son point de fusion et brûle avec beaucoup d'éclat. La combustion du magnésium s'accompagne de tous les phénomènes observés sur le zinc et qui caractérisent un métal volatil, à oxyde fixe et infusible : flamme éclatante, dépôt de pompholix magnésien et combustion rapide.

En étudiant cette flamme au moyen du spectroscope, on observe très-nettement les raies caractéristiques du magnésium. La limaille de magnésium projetée dans la flamme d'une lampe d'émailleur à jet horizontal brûle en produisant des étincelles d'une vivacité extraordinaire. Le magnésium échauffé brûle dans la vapeur d'eau ; il décompose l'eau pure à la température ordinaire et s'oxyde lentement dans l'air humide. Il s'unit au chlore, à la vapeur de soufre, au phosphore, à l'arsenic et même à l'azote. Les acides étendus et l'acide azotique le dissolvent rapidement. L'acide sulfurique concentré l'attaque lentement avec production d'acide sulfureux.

Les lessives alcalines et l'ammoniaque n'ont pas d'action sur lui à froid.

L'eau oxygénée le dissout aisément avec formation d'un hydrate.

Le magnésium précipite le fer, le manganèse, le cuivre, le cobalt et le nickel de leurs solutions.

*Usages.* — En raison de la vive lumière qu'il émet en brûlant et de la blancheur de cette lumière qui peut, dans une certaine mesure, remplacer celle du soleil pour la production des épreuves photographiques, on a construit des lampes à réflecteur au foyer desquelles se déroule un fil ou un ruban de magnésium. En enflammant l'extrémité du fil qui avance à mesure qu'il brûle, on peut éclairer, avec assez de suite pour la prise d'une épreuve, des cavités dans lesquelles il est impossible de faire pénétrer le jour.

Cette application est rendue plus facile par la richesse de la lumière

du magnésium en rayons chimiques; elle en contient cinq fois plus que celle du soleil. Un fil de $0^{mm},297$ de diamètre développe autant de lumière que 74 bougies stéariques de 5 à la livre.

*Analyse.* — Le magnésium donne avec l'étincelle dans les solutions salines ou par la combustion du métal un spectre dont les raies sont : 518,3, vive; 517,2, assez vive; 516,7, assez vive.

Avec le métal on a en outre 448,3.

Dans les recherches analytiques on fait particulièrement usage des réactifs par voie humide. Voir à ce sujet, ainsi que pour le dosage, les *Composés du magnésium.*

*Équivalent.* — Il a été déterminé par Berzélius, en pesant le poids de sulfate de magnésie neutre qui prend naissance avec un poids connu de magnésie pure.

Berzélius a trouvé ainsi 12,50. On a depuis adopté le nombre 12, d'après les expériences de Marchand, Scheerer et de M. Dumas.

## Zinc.

Le zinc est celui de tous les métaux qui se rapproche le plus du magnésium.

M. H. Deville a fait ressortir les analogies qui lient ces deux éléments (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLIII, p. 5). Comme le magnésium, il ne donne qu'un seul oxyde, du type $[R_{\prime\prime}\theta]$ RO, irréductible comme la magnésie par l'hydrogène et l'hydrogène protocarboné. Les sels de zinc et de magnésie sont isomorphes lorsqu'ils contiennent la même quantité d'eau de cristallisation. Les chlorures très-solubles de ces métaux forment avec les oxydes correspondants des combinaisons insolubles, oxychlorures. Le zinc et le magnésium décomposent l'eau presque aussi facilement l'un que l'autre. L'étude comparée des combinaisons établira encore mieux, en les étendant, ces relations de parenté.

La découverte du zinc est principalement due aux recherches provoquées par la fabrication du laiton, de l'*æs* ou *aurichalcum*. Les anciens savaient préparer cet alliage en fondant du cuivre avec des minerais de zinc, χαδμεία ou *cadmia* de Dioscoride et de Pline, mais ils ne possédaient aucune notion sur le métal qui, dans ces conditions, s'unit au cuivre en modifiant sa couleur et ses propriétés.

L'analyse de monnaies à l'effigie de Néron et d'Adrien y a révélé la présence de fortes proportions de zinc, variant de 6,5 à 17,7 pour 80 et 81 de cuivre. Aristote mentionne qu'en fondant du χαλκός (cuivre) avec une terre recueillie sur les bords de la mer Noire, on forme un métal brillant et de couleur claire. On trouve pour la première fois, au

quinzième siècle, dans les écrits de Basile Valentin et de Paracelse, l'indication d'un métal particulier, portant le nom de *zincum;* mais aucune donnée n'est fournie sur son origine. Jusqu'en 1700, le mot *zinc*, qui se reproduit fréquemment dans les ouvrages, est plutôt employé dans le sens de minerai. A cette époque, Kunkel, puis Stahl, indiquent que, dans la préparation du laiton par le cuivre et la calamine, cette dernière est préalablement ramenée à l'état d'un métal particulier, le zinc. Un peu plus tard, Henkel, Swab et Marggraff isolèrent le métal de la calamine, par réduction en vase fermé. De 1803 à 1831, la métallurgie du zinc s'établit et se développa à Saint-Léonard, grâce aux recherches de Dony et aux efforts de Mosselmann, dont les héritiers fondèrent la Société de la Vieille-Montagne. En Angleterre, l'extraction du zinc paraît avoir été opérée dès 1730.

*État naturel.* — Le zinc est un métal moyennement abondant; il ne se rencontre qu'à l'état combiné. Ses principaux minerais sont : 1° la calamine; on confond sous cette dénomination divers composés salins, tels que le carbonate ou spath zincique, le silicate hydraté [$Si . O^2 . Zn O . Aq$] et la willemite ou silicate anhydre; 2° la blende ou sulfure de zinc. Le cadmium accompagne généralement le zinc dans sa mine et s'obtient comme produit accessoire dans la préparation.

Les minerais de zinc se trouvent en couches irrégulières ou en filons intercalés dans des terrains calcaires ou dolomiteux; ils sont fréquemment associés au sulfure de plomb, à l'hématite brune, au spath calcaire. Les lieux d'exploitation les plus importants sont la Silésie, les bords du Rhin, la Belgique, la Pologne, l'Espagne, la France, la Suède, la Sardaigne, l'Italie, l'Afrique. La Silésie produit à elle seule plus de 220 000 tonnes de minerai par an.

*Extraction et purification.* — Au point de vue des réactions chimiques au moyen desquelles on arrive à isoler le zinc, cette opération est des plus simples.

Les minerais oxygénés (carbonate, oxyde; mélanges de carbonate, d'oxyde et de silicate avec de l'argile) sont délités à l'air et débourbés pour enlever la majeure partie de la gangue argileuse qui enveloppe les fragments; on calcine ensuite dans des fours analogues aux fours à chaux ou dans des fours à réverbère. L'acide carbonique et l'eau se trouvent ainsi éliminés, en même temps que le minerai devient friable. Celui-ci est alors réduit en poudre fine à la meule, mélangé à du charbon divisé et soumis à une température élevée, rouge blanc, dans des appareils convenablement disposés pour condenser les vapeurs. La volatilité du métal vers 1000°, combinée à la nécessité où l'on se trouve de chauffer le mélange d'oxyde et de charbon jusque vers 1300° pour provoquer la réduction, donne à la métallurgie du zinc un caractère spécial.

Les blendes ou minerais sulfurés sont soumis au même traitement, après un grillage préalable qui les transforme en oxyde. Cette première opération se fait généralement dans des fours à réverbère à deux soles superposées, sur lesquelles on étale le minerai réduit en poudre. La matière, que l'on remue de temps à autre pour favoriser l'oxydation, passe successivement de la sole supérieure à la sole inférieure, où la température est plus élevée. A la fin, on donne un coup de feu pour décomposer le sulfate de zinc qui a pu prendre naissance.

Les méthodes belge, silésienne et anglaise diffèrent surtout par la forme et la disposition des appareils de réduction et de condensation qu'on y emploie.

Dans le *procédé belge*, la réduction s'effectue dans des cylindres en terre réfractaire *l*, de 1$^{m}$,20 de longueur sur 0$^{m}$,15 à 0$^{m}$,20 de diamètre

Fig. 259. — Appareil belge pour l'extraction du zinc.

intérieur, avec une épaisseur de 2,5 à 4 millimètres. Ces tubes sont disposés en rangées horizontales, superposées par étages dans un four de forme convenable.

La flamme circule librement autour des cylindres. L'appareil condensateur qui s'adapte à l'orifice extérieur de chaque tube se compose d'une allonge ouverte aux deux bouts, avec un renflement au milieu pour recevoir le zinc distillé; un tambour en tôle, percé à son extrémité antérieure d'une ouverture destinée au passage des gaz, fait suite à l'allonge et en protège le contenu contre l'accès trop libre de l'air (fig. 259 et 260)[1].

En *Silésie*, les vases de distillation et de réduction sont de véritables cornues en terre réfractaire, analogues aux cornues à gaz, de 50 à 60 centimètres de hauteur sur 20 à 25 centimètres de largeur et 1$^{m}$,50 de longueur, reposant par leur face inférieure sur la sole du four, ou disposées sur deux rangs étagés. Le condensateur est tantôt semblable, aux dimensions près, à celui que nous avons décrit plus haut; tantôt il se compose d'un système d'allonges en terre cuite, formant un tube ren-

1. Nous renvoyons pour plus de détails sur la construction des fours, et notamment du four Boëtius actuellement employé, à l'excellent article de M. F. de Lalande publié sur la métallurgie du zinc dans le *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz.

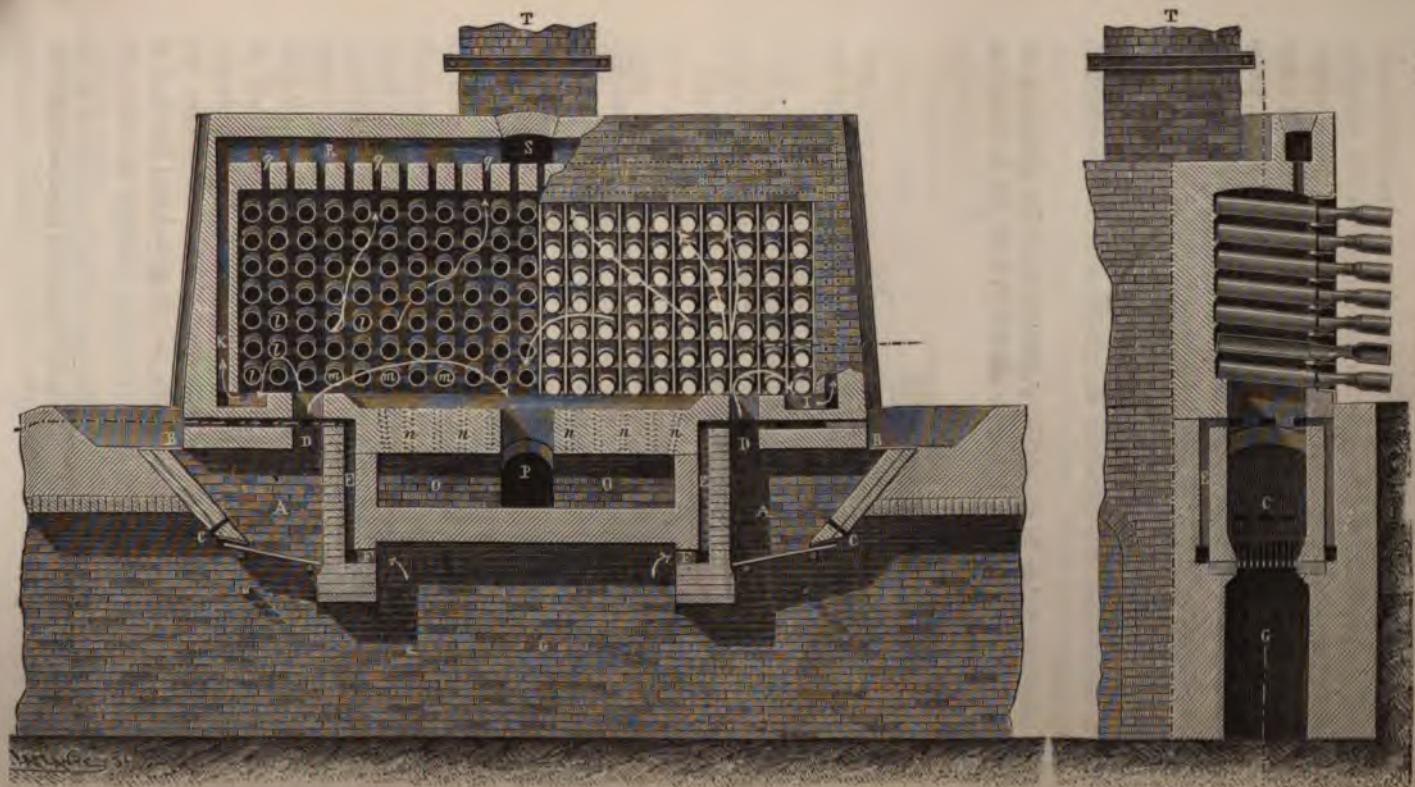



Fig. 260. — Appareil belge pour l'extraction du zinc (four Boëtius).

A A, foyers 4 barreaux mélinés avec portes de chargement B B. — D, ouverture pour le passage des gas dans le four. — G, cuve fournissant l'air qui s'échauffe dans les vides P E et pénètre avec les gas combustibles du foyer par le conduit D, d'où la flamme circule autour des tubes f pour aller par les carneaux E dans la cheminée S T.

versé qui conduit les vapeurs de zinc dans un espace clos, réservé sur la banquette qui règne le long de la paroi du four. Cet espace est formé en bas d'une plaque de fonte horizontale et en avant d'un mur vertical en maçonnerie (fig. 261).

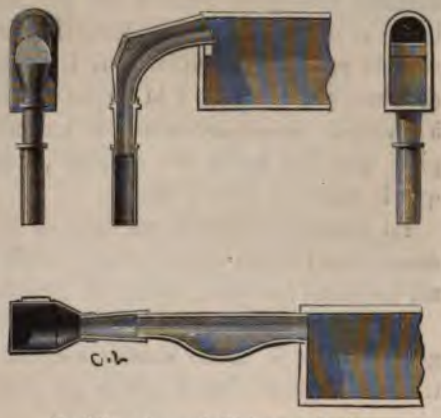


Fig. 261. — Appareil silésien pour le zinc.

La *méthode anglaise*, par *descensum*, est inférieure aux deux autres et paraît abandonnée aujourd'hui. La réduction avait lieu dans des creusets fermés, disposés dans un four et présentant à la partie inférieure un orifice pour l'écoulement des gaz et des vapeurs. Celles-ci traversent, au sortir du creuset, un tube vertical descendant en fonte, garni intérieurement d'argile et débouchant par un tube en tôle qui s'y ajuste au-dessus d'un bassin plein d'eau. Le trou du creuset est fermé par un tampon de bois qui, en se carbonisant, devient poreux et laisse passer les vapeurs. On verse d'abord dans le creuset une certaine quantité de coke en gros fragments, puis le mélange pulvérisé de charbon et d'oxyde, et l'on ferme avec un couvercle qui est luté (fig. 262).

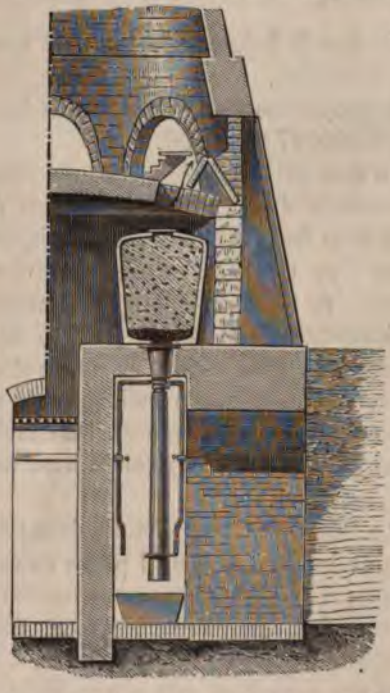


Fig. 262. — Méthode anglaise pour la préparation du zinc.

La production du zinc en Europe s'est élevée, en 1872, à 129 000 tonnes, sur lesquelles la Silésie seule a donné 32 000 tonnes (Hofmann, *Rapport sur l'Exposition de Vienne*).

Le zinc brut ne peut guère servir directement au laminage; il renferme une trop forte proportion de plomb, qui en diminue la

malléabilité. L'élimination de la majeure partie du métal étranger est obtenue facilement aujourd'hui par simple liquation. Le zinc brut est fondu et maintenu pendant longtemps au repos, à une température voisine du point de solidification. Le plomb se sépare et vient se réunir dans une poche située à la partie inférieure de la sole inclinée du four à réverbère où s'opère la fusion. La purification est d'autant plus complète que l'on opère sur de plus grandes masses, 20 ou 30 tonnes, et que le repos est plus prolongé.

En Amérique, dans la province de New-Jersey, on exploite un minerai connu sous le nom de zinc rouge, oxyde de zinc manganésifère, qui fournit un métal très-pur, exempt de plomb.

Les analyses suivantes de zinc de diverses provenances montrent que généralement le métal commercial est assez pur, et que parmi les matières étrangères c'est le plomb qui domine.

| Noms. | Silésie. | Bleiberg. | Pensylvanie. | New-Jersey. | La Salle. |
|---|---|---|---|---|---|
| Zinc . . . . | 97,471 | 98,054 | 99,082 | 99,076 | 99,378 |
| Plomb . . . . | 2,395 | 1,563 | 0,000 | 0.000 | 0,503 |
| Cadmium . . . | Traces | 0,282 | 0,000 | 0,000 | 0 078 |
| Fer. . . . . | 0,136 | 0.101 | 0,018 | 0,024 | 0,041 |

Le zinc de Belgique ne contient que 0,3 pour 100 de plomb et n'est pas arsénifère.

La proportion d'arsenic contenue dans le zinc du commerce ne dépasse pas 0,000097 pour 100.

Le zinc du commerce, surtout celui de provenance américaine, peut donc servir directement à la plupart des opérations chimiques. Cependant dans les recherches toxicologiques, où il est indispensable de faire usage d'un produit absolument privé d'arsenic et de soufre, il est convenable de lui faire subir une purification préalable. On arrive assez rapidement au but par le procédé de M. Gunning, qui fournit un zinc plombifère, mais exempt de soufre et d'arsenic : du zinc en grenailles et du carbonate de soude mélangé à du soufre sont disposés par couches alternantes dans un creuset. On chauffe à fusion; le métal séparé est isolé de la gangue et refondu avec un peu de litharge qui le désulfure entièrement.

Au lieu de cela, on chauffe dans un creuset un mélange de 4 parties de zinc en limaille et de 1 partie de salpêtre disposés par couches alternantes, et l'on termine par une couche de salpêtre. A un moment donné, il se produit une vive déflagration. Tout l'arsenic et une portion du zinc s'oxydent; le reste du métal se réunit au fond du creuset. La distillation dans une cornue de grès achève de le débarrasser du fer et du carbone.

Ainsi traité, le zinc retient encore des traces de plomb. Pour l'avoir chimiquement pur, il est nécessaire de distiller un mélange d'oxyde de

zinc pur et de charbon de sucre dans une cornue en porcelaine. Jacquelain avait proposé de distiller le zinc placé dans une nacelle et dans un tube en porcelaine sous l'influence d'un courant d'hydrogène, au rouge; mais ce procédé ne permet d'opérer que sur de petites quantités.

*Propriétés physiques.* — Le zinc a une couleur blanc-bleuâtre caractéristique; son éclat métallique, très-prononcé sur une section fraîche, se ternit assez rapidement à l'air humide. Le métal *pur* jouit à la température ordinaire d'une certaine ductilité et se laisse marteler et réduire en feuilles. Ces caractères deviennent surtout très-marqués au-dessus de 100°, et principalement vers 150°; au delà de cette température, vers 200 à 205°, il redevient tellement cassant, qu'on peut le pulvériser dans un mortier. Il est évident d'après cela que le métal éprouve, sous l'influence de la chaleur, des modifications spéciales dans sa constitution physique qui ne dérivent pas uniquement de la dilatation.

La texture du zinc est cristalline, tantôt grenue, tantôt lamelleuse.

D'après Bolley (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCV, p. 294), ces différences de texture dépendent surtout de la température plus ou moins élevée à laquelle le métal fondu a été porté avant d'être abandonné au refroidissement; après avoir été porté au rouge vif, il prendrait toujours une texture lamelleuse, même sous l'influence d'un refroidissement brusque, et la densité du métal solidifié serait égale à 7,03-7,18.

Chauffé seulement un peu au-dessus de son point de fusion, il affecterait, au contraire, une texture grenue, à grains fins. La variété granuleuse, dont la densité varie de 7,20 à 7,06, suivant que le refroidissement est rapide ou lent, serait plus malléable que l'autre et se laisserait moins vivement attaquer par les acides; les proportions de métal dissous dans le même temps par la même quantité d'acide seraient entre elles comme 1 : 8. Ces faits intéressants méritent d'être vérifiés à nouveau. Bolley les explique en invoquant le dimorphisme du zinc. Mais ce dimorphisme n'est pas encore établi avec certitude. Nöggerath a observé la cristallisation du zinc en prismes hexagonaux du troisième système; le fait a été confirmé par d'autres expérimentateurs, notamment par G. Rose, qui a mesuré des prismes hexagonaux terminés par des pyramides et présentant des facettes qui tronquaient les arêtes communes aux deux espèces de faces, avec une inclinaison de 110° 31′ à 110° 50′ sur les faces pyramidales. On obtient le zinc prismatique et clivable suivant l'axe principal en décantant le métal après solidification partielle.

Nicklès a cru observer un cas de dimorphisme en examinant un échantillon de zinc préparé par M. Favre d'après le procédé de Jacquelain; il offrait les angles caractéristiques du dodécaèdre pentagonal, forme hémiédrique du système régulier. D'un autre côté, d'après les recherches de G. Rose (*Poggendorff's Annalen*, t. LXXXV, p. 293), les polyèdres

obtenus par la sublimation du zinc ne constitueraient pas des formes simples; ils seraient le résultat de la juxtaposition d'un grand nombre de cristaux, suivant des lois indéterminées. Les dodécaèdres pentagonaux de Nicklès pourraient donc n'être que des formes complexes, offrant par hasard des faces pentagonales.

Densité du zinc fondu et solidifié par refroidissement, 6,862.

Densité du métal laminé, 7,215.

Les divers ouvrages et traités de chimie sont loin de s'accorder sur le point de fusion du zinc; les écarts sont considérables et s'étendent de 350° à 550°. Le nombre qui semble le plus près de la vérité est compris entre 410° et 420°. Person admet 415° du thermomètre d'air.

Le zinc bout à 1040°.

Dilatation linéaire, 0,002905; dilatation en volume pour 100°, 0,0089 (H. Kopp).

Chaleur spécifique, 0,0956 (Regnault), 0,0935 (Bunsen).

Conductibilité calorifique, 19, celle de l'argent étant 100.

Conductibilité électrique à 17°, 27,59, celle de l'argent étant 100 à 0° (Matthiessen).

Le zinc a une mollesse particulière, qui fait qu'il encrasse la lime.

*Propriétés chimiques.* — Le zinc s'oxyde facilement au rouge; sa vapeur prend feu et brûle au contact de l'air en donnant une flamme très-brillante et des flocons blancs d'oxyde, laine philosophique, *nihil album*, *nix alba*. A la température ordinaire il ne s'altère pas dans l'air ou l'oxygène secs; mais dans l'air humide et chargé d'acide carbonique il se recouvre d'une couche d'hydrocarbonate qui ne s'étend pas en profondeur, le métal sous-jacent étant protégé par l'oxyde comme par une espèce de vernis. C'est grâce à cette circonstance heureuse, donnant au zinc, malgré son oxydabilité, presque les avantages des métaux inaltérables, que ce corps a pu recevoir des applications étendues.

La chaleur de formation d'une molécule d'oxyde de zinc $ZnO = 81$ est égale à 85 400 calories.

Le zinc décompose l'eau assez rapidement au rouge et déjà d'une manière sensible vers 100°.

On peut distiller du soufre sur du zinc sans provoquer d'altération; mais si l'on dirige dans un tube chauffé au rouge de la vapeur de soufre et de la vapeur de zinc, la combinaison s'effectue énergiquement et provoque quelquefois des explosions. Un mélange de zinc et de cinabre (sulfure de mercure) ou de polysulfure alcalin réagit également avec explosion.

Le zinc s'unit en outre facilement et directement aux éléments halogènes, chlore, brome, iode, au phosphore, à l'arsenic et à un grand

nombre de métaux; avec ces derniers il forme des alliages, dont les plus importants au point de vue pratique sont le laiton et l'amalgame.

Les acides étendus, et notamment l'acide sulfurique, n'ont qu'une action faible, à la température ordinaire, sur le zinc pur, tandis qu'ils attaquent énergiquement le zinc ordinaire; il se forme un sel de zinc, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène. Cette différence doit être attribuée à la présence du plomb et de traces d'arsenic formant avec le zinc un couple faible qui favorise la réaction. Il suffit, en effet, de mettre le métal pur en contact avec un autre inattaquable par les acides, pour déterminer le dégagement d'hydrogène.

Le phénomène est encore plus marqué si l'on recouvre par précipitation la surface du zinc d'une couche de cuivre, de platine, d'antimoine ou d'arsenic. On verse à cet effet dans la liqueur acide mise en contact avec le zinc pur quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre ou de chlorure de platine; le dégagement d'hydrogène, à peine sensible d'abord, devient aussitôt très-actif. L'amalgamation donne au contraire au zinc ordinaire les propriétés du métal pur. Avec l'acide chlorhydrique, l'acide acétique et quelques autres acides la réaction se borne au dégagement d'hydrogène et à la formation d'un sel; avec l'acide sulfurique, elle varie de sens suivant la concentration et la température. L'acide monohydraté pur ou mélangé à moins de deux molécules d'eau n'agit que vers 130 à 150° et dégage de l'acide sulfureux. De deux à cinq molécules d'eau, la réaction exige encore pour devenir sensible une élévation de température; il se produit à la fois de l'hydrogène et de l'acide sulfureux qui réagissent l'un sur l'autre, en donnant de l'hydrogène sulfuré. Avec une concentration moindre et à froid on obtient de l'hydrogène.

D'après les expériences de M. Cailletet, la pression exerce une influence marquée sur la rapidité avec laquelle le zinc est attaqué. Un morceau de métal perdant 10 dans de l'acide chlorhydrique, à la pression ordinaire, ne perd plus que 4,7 à 60 atmosphères et 0,1 à 120 atmosphères, toutes choses étant égales d'ailleurs.

L'acide azotique dissout le zinc avec production de bioxyde d'azote; s'il est convenablement étendu, il se forme du protoxyde; enfin avec un acide très-dilué le métal se dissout sans dégagement de gaz et avec formation de nitrate de zinc et de nitrate d'ammoniaque. On observe du reste dans tous les cas la production de plus ou moins d'ammoniaque.

Les solutions d'acide sulfureux ont une action spéciale, aussi bien sur le zinc que sur le fer et le magnésium. Ces métaux se dissolvent avec production de sulfite et mise en liberté d'hydrogène; mais ce dernier, au lieu de se dégager, réduit à l'état naissant une portion de l'acide sulfureux, qu'il convertit en acide hydrosulfureux.

En présence des alcalis caustiques ou des solutions des terres alcalines, le zinc décompose l'eau, lentement à froid, plus rapidement à chaud et forme de véritables sels, zincates, dans lesquels l'oxyde de zinc est électronégatif :

$$[Zn + 2KH\Theta = K^2Zn\Theta^2 + H^2],$$
$$Zn + KOHO = KOZnO + H.$$

Les solutions de certains sels, chlorhydrate d'ammoniaque, chlorure de sodium, mises en présence du zinc, surtout à chaud, l'attaquent; de l'hydrogène est mis en liberté, en même temps qu'il se forme des composés spéciaux : chlorure de zinc ammoniacal, $ZnCl^2 . 2 AzH^3$; chlorure double de zinc et de sodium. Avec l'alun, une partie de l'acide sulfurique du sulfate d'alumine agit comme s'il était libre, tandis qu'il reste un alun basique.

Le zinc très-divisé qui se condense dans les tambours en tôle faisant suite aux allonges et que l'on vend dans le commerce sous le nom de *gris de zinc* ou *tuthie*, possède des propriétés réductrices puissantes, qu'il doit à sa grande ténuité; aussi l'emploie-t-on dans diverses opérations industrielles et chimiques, telles que la réduction et la dissolution de l'indigo, la préparation des hydrosulfites, de l'indol, etc. Cette poudre décompose déjà l'eau à la température ordinaire. Elle est plus ou moins riche en oxyde. Ainsi, un gris de zinc de l'usine métallurgique de Radtberger analysé par M. Aldendorf a donné pour 100 parties :

| | |
|---|---|
| Zinc | 39,90 |
| Plomb | 2,47 |
| Cadmium | 4,09 |
| Oxyde de zinc | 49,76 |
| Carbonate de zinc | 3,29 |
| Résidu insoluble dans les acides | 0,39 |
| | 99,90 |

Cette analyse peut servir de type pour tous les gris de zinc; il suffit d'y remplacer plus ou moins d'oxyde par du zinc métallique ou inversement.

Pour certaines opérations il est convenable d'éliminer l'oxyde. On y arrive facilement en délayant la poudre dans l'eau et en ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction franchement acide et dégagement marqué d'hydrogène. Le résidu, lavé par décantation et séché dans le vide à la température ordinaire sur des plaques poreuses, représente du zinc divisé assez riche; on ne peut sécher à l'étuve sans provoquer l'oxydation presque complète.

*Usages*. — Le zinc métallique sert principalement à la fabrication de feuilles laminées destinées à la couverture des maisons et à la fabrication

de gouttières et de tuyaux. Le moulage d'objets d'ornement, la galvanisation du fer (voyez *Fer*), la préparation du laiton et d'autres alliages analogues en consomment également de fortes proportions.

*Analyse.* — On reconnaît le zinc libre aux propriétés physiques et chimiques décrites plus haut, et notamment à sa volatilité, à la combustibilité de ses vapeurs, ainsi qu'à la manière dont il se comporte avec l'acide sulfurique étendu. Un petit fragment de zinc chauffé au chalumeau sur un charbon, dans la flamme oxydante, fond, se recouvre d'oxyde qui est jaune à chaud, et développe une flamme vert-bleuâtre, avec production d'un large enduit d'oxyde.

Le zinc et ses composés portés en petites quantités à l'extrémité d'un fil d'amiante, dans la partie réductrice supérieure d'un bec Bunsen, donnent un enduit noir entouré d'une auréole brune, sur le fond externe d'une capsule en porcelaine pleine d'eau, disposée dans la flamme un peu au-dessus de la substance. La même expérience répétée dans la partie oxydante fournit un enduit blanc invisible, mais dont on met la présence en évidence par l'artifice suivant : on essuie les parois ed la capsule avec une petite bande de papier Berzélius que l'on incinère ensuite; s'il y avait du dépôt, il restera une cendre blanche à froid et jaune à chaud (Bunsen). La solution du métal dans l'acide sulfurique offre également des réactions caractéristiques que nous donnerons avec l'histoire générale des composés zinciques.

Le zinc se dose sous forme d'oxyde et de sulfure, plus rarement et moins exactement par liqueurs titrées (voyez *Sels de zinc*).

*Équivalent, poids atomique.* — Gay-Lussac et Berzélius ont mesuré l'augmentation de poids qu'éprouve le zinc en s'oxydant; ils ont trouvé pour l'équivalent le nombre 32,25. Axel Erdmann a dissous un poids connu de zinc pur dans l'acide azotique; le liquide a été évaporé à sec et le résidu calciné a été pesé. Quatre déterminations assez concordantes ont conduit au nombre 32,5, qui est encore adopté. On a donc

$$Zn = 32{,}5, \quad \mathbf{Zn} = 65.$$

### Cadmium.

Le cadmium accompagne presque toujours le zinc dans les minerais, mais en petites quantités seulement; c'est un métal relativement rare. Il fut découvert en 1817, presque simultanément, par Hermann et Stromeyer. Ces chimistes examinaient la nature du précipité jaune produit par l'hydrogène sulfuré dans la solution de certains oxydes de zinc, précipité que l'on avait attribué à l'arsenic. Son nom dérive de celui de *cadmia fossilis* donné à divers minerais de zinc.

Son extraction et sa séparation d'avec le zinc sont fondées sur sa plus

grande volatilité d'une part : le cadmium bout à 860°, le zinc à 1040°, et sur la réductibilité plus facile de son oxyde. Un mélange d'oxyde de zinc et de charbon ne réagit que vers 1300°, tandis que celui de charbon et d'oxyde de cadmium donne le métal libre au rouge naissant. Il résulte de ces différences que, si l'on distille du zinc cadmifère, le dernier métal se trouvera en entier dans les premières portions. L'oxyde de zinc formé par la combustion des vapeurs métalliques qui s'échappent au début est assez riche en cadmium pour prendre une teinte brunâtre.

C'est avec les oxydes de zinc de cet ordre, contenant de 2 à 11 pour 100 d'oxyde de cadmium, que l'on prépare cet élément. Mélangés à du charbon en poudre, ils sont chauffés dans des cylindres en terre ou dans des moufles munis d'allonges inclinées en tôle et de forme conique, dont la partie antérieure est fermée avec un bouchon percé en bois. Le cadmium et son oxyde se condensent surtout dans l'extrémité de l'allonge la plus éloignée. En répétant ces distillations et ces réductions dans des appareils analogues et à des températures aussi basses que possible, sur des produits de plus en plus riches en cadmium, on arrive à isoler le métal à peu près pur. Il doit être malléable ; une petite quantité de zinc le rend cassant. Le cadmium ainsi préparé est livré au commerce sous forme de petits cylindres coulés dans une lingotière.

Pour obtenir le cadmium pur, on réduit par le charbon, dans une cornue en porcelaine, l'oxyde de cadmium purifié avec soin et l'on distille le métal. A cet effet, le produit du commerce est dissous dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique étendus ; la solution est précipitée par l'hydrogène sulfuré et le dépôt contenant, outre le cadmium, un peu de cuivre et de zinc est dissous dans l'acide chlorhydrique. On précipite la liqueur par un excès de carbonate d'ammoniaque ; le zinc et le cuivre restent en solution. Le carbonate de cadmium bien lavé et séché est ensuite calciné pour chasser l'acide carbonique.

*Propriétés.* — Le cadmium est blanc comme l'étain, très-mou, très-malléable et très-ductile ; il graisse la lime comme le zinc.

Densité, 8,60 (pour le métal solidifié après fusion) ; 8,69 pour le métal martelé.

Point de fusion, 315° à 320°. Point d'ébullition, 860°. Sa vapeur a une couleur orangée.

Il cristallise par sublimation lente en octaèdres réguliers.

Les vapeurs de cadmium sont vénéneuses.

Chaleur spécifique, 0,0567.

Le cadmium se conserve intact dans l'air sec ; à l'air humide il se ternit ; porté à l'ébullition au contact de l'air, il brûle avec une flamme brune et en donnant de l'oxyde brun. Il décompose l'eau au rouge et les acides étendus à froid ; son meilleur dissolvant est l'acide azotique.

Vis-à-vis des éléments électronégatifs, il se comporte à peu près comme le zinc.

Avec l'étincelle éclatant à la surface de solutions salines on observe les raies suivantes : 643,8 ; 508,5 (très-vive) ; 479,9 (vive) ; 467,7.

*Analyse.* — On le reconnaît facilement au chalumeau, grâce à l'enduit étendu et brun qu'il donne, ainsi que ses composés, lorsqu'on le chauffe avec du carbonate de soude sur un charbon, dans la flamme de réduction.

Le cadmium et ses combinaisons, examinés par la méthode de la flamme de Bunsen (voyez *Zinc*), fournissent, par réduction sur le fond de la capsule, un enduit noir métallique entouré d'une auréole brune ; par oxydation, un enduit brun-noir d'oxyde entouré d'une auréole invisible de sous-oxyde ; ce dernier donne avec une goutte de solution de nitrate d'argent une tache noir-bleu de cadmium métallique réduit. Pour le dosage, on précipite le métal sous forme de carbonate, au moyen du carbonate d'ammoniaque et l'on calcine pour ramener à l'état d'oxyde brun.

*Équivalent.* — Stromeyer avait trouvé que 100 de métal prennent 14,352 d'oxygène pour se convertir en oxyde, ce qui conduit au nombre 55,75, tandis que le chlorure fondu fournit 38,61 de chlore pour 61,39 de métal, d'où le nombre 56,44. Von Hauer a trouvé 56 en transformant le sulfate de cadmium en sulfure par l'hydrogène. Les expériences plus récentes de M. Dumas, fondées sur la pesée du chlorure de cadmium obtenu avec un poids connu de métal, confirment le nombre 56. On a donc

$$Cd = 56, \quad \mathfrak{C}d = 112.$$

*Usages.* — Le cadmium libre ne sert pas directement ; on l'emploie pour la préparation du jaune de cadmium et de certains alliages qui servent aux dentistes. Un amalgame formé de cadmium et d'étain alliés au mercure durcit au bout d'un certain temps et se prête au plombage des dents cariées.

### Indium.

La découverte de l'indium est due à la méthode spectroscopique. F. Reich et Th. Richter (*Journal für praktische Chem.*, t. LXXXIX, p. 441) recherchaient le thallium dans la blende de Freyberg (mélange de pyrite de fer arsénicale, de blende et de galène). Après avoir grillé la blende et traité le résidu par l'acide chlorhydrique, ils obtinrent, par l'évaporation à sec de la liqueur, un chlorure de zinc impur dont l'examen spectroscopique leur offrit une raie indigo non encore observée.

Mis ainsi sur la voie, les auteurs cités parvinrent peu de temps après à isoler et à caractériser le nouveau métal.

*État naturel.* — Jusqu'à présent on a trouvé l'indium en petites quantités dans la blende de Freyberg et dans les zincs qui en proviennent; ces derniers en renferment 0,0448 pour 100; la blende en contient 25 à 30 grammes par 100 kilogrammes. Sa présence a été encore constatée dans la blende de Durham, ainsi que dans la calamine d'Oneta et dans le wolfram. Ce métal accompagne donc le zinc, mais en très-petites quantités seulement.

*Extraction et préparation.* — La blende de Freyberg peut servir directement à l'extraction du métal; à cet effet, on la grille complètement au rouge, après l'avoir réduite en fragments; le résidu est lessivé à l'eau froide pour enlever les sulfates solubles qui ont pris naissance et parmi lesquels se trouve le sulfate d'indium. Sa solution, mise en contact avec du zinc, fournit un précipité métallique spongieux, contenant l'indium mélangé à du cadmium, à du cuivre et à de l'arsenic. On obtient le même dépôt en traitant le zinc indifère de Freyberg par une quantité d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique insuffisante pour le dissoudre entièrement.

Le zinc de Freyberg fournit ainsi 2 pour 100 de dépôt spongieux, renfermant lui-même 2 à 2,5 pour 100 du nouveau métal. Ce dépôt, mis en contact avec de l'acide sulfurique concentré, s'y dissout vivement et donne, après l'évaporation de l'excès d'acide, une masse saline blanche, d'où l'eau extrait les sulfates solubles de fer, de cadmium, de zinc, de cuivre et d'indium, en laissant le sulfate de plomb insoluble. La solution est précipitée par un excès d'ammoniaque qui redissout les oxydes de zinc, de cuivre et de cadmium, en laissant l'oxyde d'indium mélangé à de l'oxyde de fer (Winkler). Pour séparer ces deux derniers corps, on a proposé plusieurs méthodes. Une des plus simples a été indiquée par C. J. Bayer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 372); elle est fondée sur l'insolubilité du sulfite d'indium.

Le précipité ammoniacal est dissous dans une quantité aussi petite que possible d'acide chlorhydrique; on y ajoute un excès de bisulfite de soude et l'on fait bouillir tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux. L'indium se précipite sous la forme d'une poudre cristalline blanche, exempte des autres métaux, et qu'il est bon de purifier par une nouvelle dissolution dans l'acide sulfureux, suivie d'une seconde ébullition. Le sel qui se dépose ainsi a pour composition $[3SO^2 . 2In^2O^3 + 8H^2O]$, $3SO^2 . 2In^2O^3 + 8HO$; par la calcination au rouge sombre, il laisse de l'oxyde mélangé à un peu de métal réduit. On peut aussi dissoudre dans l'acide chlorhydrique l'oxyde ferrugineux, ramener le fer à l'état de protoxyde par une addition convenable d'acide sulfureux, et précipi-

ter l'oxyde d'indium par le carbonate de baryte qui laisse le fer en solution. Le dépôt est repris par l'acide sulfurique; la liqueur est filtrée pour enlever le sulfate de baryte insoluble et précipitée par l'ammoniaque sous la forme d'oxyde d'indium pur.

Le mélange des deux oxydes d'indium et de fer est dissous dans l'acide sulfurique et la liqueur est additionnée de zinc; elle laisse déposer l'indium. Ou bien encore les deux oxydes sont dissous dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acétate de soude et on précipite l'indium par un courant d'hydrogène sulfuré, sous forme de sulfure qu'un grillage convertit en oxyde.

Tous ces procédés conduisent, comme on le voit, à l'obtention d'un oxyde d'indium pur et exempt de métaux étrangers; il ne reste plus, pour arriver au métal, qu'à réduire cet oxyde.

La méthode par les flux, c'est-à-dire la fusion avec un mélange de charbon et de carbonate de potasse, occasionnant des pertes sensibles de métal par volatilisation, il vaut mieux opérer la réduction par l'hydrogène, au rouge sombre, et fondre ensemble sous une couche de cyanure de potassium les petits globules que l'on obtient. Pendant cette réduction, l'hydrogène allumé à la sortie de l'appareil brûle avec une belle flamme bleue et garde assez longtemps cette propriété; au bout de quelques heures de repos, il dépose une légère poussière grise de métal qui s'y trouvait à l'état de suspension et lui communiquait ce caractère.

Si l'on a à réduire des quantités notables d'oxyde, on peut employer le sodium. On fond le mélange à petit feu sous une couche de sel marin sec; après refroidissement, on trouve un culot métallique, formé d'un alliage de sodium et d'indium, qu'on prive de sodium en partie par l'action de l'eau, en partie en le plongeant dans du carbonate de soude fondu, jusqu'à ce que sa surface se couvre d'oxyde d'indium. Le sodium se volatilise et brûle.

*Propriétés.* — L'indium est d'un blanc d'argent; il conserve son éclat métallique dans l'air et dans l'eau bouillante; il est très-mou et très-ductile. Sa densité est égale à 7,11 à 7,227 (Reich et Richter) à 20°, 7,421 (Winkler) à 16°,8; il fond à 176° et est moins volatil que le cadmium et le zinc. Chauffé au chalumeau, sur un charbon, il fond en présentant une surface métallique brillante; en même temps il s'entoure d'un enduit jaune foncé à chaud et plus pâle à froid. Chaleur spécifique, 0,0570.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent avec dégagement d'hydrogène, lentement à froid, plus rapidement à chaud; la potasse concentrée est sans action sur le métal.

Avec les sels dans la flamme d'un bec Bunsen ou avec l'étincelle

éclatant à la surface de solutions salines, on observe deux raies très-brillantes, 451,1, 410,1, qui sont caractéristiques.

Le métal et ses combinaisons colorent la flamme d'un bec de gaz en bleu indigo pur et intense. Ils donnent, par la méthode Bunsen, dans la zone réductrice supérieure, un enduit noir avec auréole brune; l'enduit disparaît par l'acide azotique étendu.

Winkler a déterminé l'équivalent du métal en pesant la quantité d'or mise en liberté par l'action d'un poids connu d'indium métallique sur le chloroaurate de sodium purifié par plusieurs cristallisations, ou en dosant l'oxyde formé par la dissolution du métal dans l'acide sulfurique. Le nombre 37,8 = In ou 75,6 = In, trouvé ainsi, correspond à l'oxyde InO ou InO; il a été multiplié par 1,5 depuis que l'on connaît la chaleur spécifique du métal et l'existence d'un alun ammoniacal d'indium; l'oxyde devient alors $In^2O^3$ ou $In^2O^3$.

La rareté de ce métal exclut toutes les applications que l'on pourrait en faire.

### Troisième section. — Chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt, uranium.

Le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel forment un groupe naturel, tant au point de vue physique que sous le rapport des propriétés chimiques; il y a donc quelque intérêt à faire précéder leur étude particulière d'une histoire comparée, qui aura pour avantage de mieux faire ressortir les analogies. Il nous serait moins facile de justifier l'introduction de l'uranium dans le groupe du fer et du manganèse. Comme ce dernier, il est dur, cassant, peu malléable, altérable à l'air et susceptible de décomposer l'eau au rouge et à froid sous l'influence des acides; les analogies chimiques ne vont guère plus loin et les allures des composés uraniques sont toutes spéciales et originales. La suite de ces généralités s'applique plus particulièrement aux cinq premiers métaux.

Pour les cinq premiers métaux, comme pour la plupart de ceux de la deuxième famille, le poids atomique qui satisfait à la loi de Dulong et Petit est double de l'équivalent de substitution dans les protoxydes fortement basiques. Les densités, ainsi que les poids atomiques eux-mêmes, sont très-rapprochés en valeur absolue; il s'ensuit que les volumes spécifiques le sont aussi.

| Noms. | Équiv. | Poids atom. | Chal. spéc. | Chal. atom. | Densité. | Vol. atom. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Chrome. . . . | 26,28 | 52,56 | ? | ? | 7,3 (Bunsen); 6,81 (Wöhler) | 7,2 |
| Manganèse. . . | 27,5 | 55,0 | 0,12 | 6,7 | 8,01 | 6,8 |
| Fer. . . . . | 28,0 | 56 | 0,11 | 6,3 | 7,84 | 7,2 |
| Cobalt. . . . . | 29,5 | 59 | 0,11 | 6,4 | 8,51 | 7,0 |
| Nickel . . . . | 29,5 | 59 | 0,11 | 6,4 | 8,82 | 6,8 |
| Uranium . . . | 60 | 120 | ? | ? | 8,04 | 6,5 |

leur couleur est blanc d'argent ou blanc-grisâtre. Ils sont tous très-facilement fusibles et appartiennent à la classe des métaux réfractaires ; au point de vue de la fusibilité, on peut les ranger dans l'ordre suivant : fer, vers 1600° ; nickel et cobalt, entre 1600° et 2000° ; manganèse, vers 2000° ; chrome, moins fusible que le platine. On n'observe des traces sensibles de volatilisation qu'aux températures très-élevées que donnent le chalumeau oxyhydrique ou l'arc voltaïque.

A l'exception du chrome et du manganèse qui sont durs et cassants, les métaux sont remarquables par leur ductilité et leur malléabilité, surtout à chaud ; de plus, leurs fils offrent une grande résistance à la rupture : la ténacité du nickel est supérieure à celle du fer, et celle du cobalt est encore plus grande. Des fils de même diamètre en fer, en nickel et en cobalt se rompent sous l'influence des poids suivants, qui donnent les rapports de ténacité : fer, 60 kilogrammes ; nickel, 90 kilogrammes ; cobalt, 115 kilogrammes.

Le fer, le nickel et le cobalt jouissent de la propriété de se laisser souder directement par martelage à chaud : ils sont tous les trois magnétiques et attirables à l'aimant à des degrés différents ; le manganèse et le chrome ne le sont pas.

Sous le rapport de leur oxydabilité, ces métaux se rapprochent beaucoup ; il existe cependant des nuances très-appréciables.

Le manganèse est le plus altérable des quatre : il s'oxyde et se ternit facilement à l'air à la température ordinaire ; dans l'eau bouillante, il dégage de l'hydrogène et se délite en une poudre noir-verdâtre qui est un mélange d'oxyde et de métal non altéré.

Le fer s'oxyde lentement au contact de l'air humide et froid.

Le cobalt et le nickel sont inaltérables à l'air, à la température ordinaire ; mais ils brûlent comme le fer dans l'oxygène, à une température élevée, et décomposent l'eau au rouge.

Le chrome paraît être le moins altérable des métaux de ce groupe, bien qu'il subisse les mêmes influences.

Les métalloïdes suivants, soufre, halogènes, phosphore, arsenic, carbone, silicium, antimoine, se comportent à peu près de la même manière avec l'un ou l'autre de ces métaux et forment directement des combinaisons.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus les dissolvent aisément avec dégagement d'hydrogène. L'acide nitrique monohydraté n'attaque pas le fer, le cobalt et le nickel à froid, et les rend passifs ; à chaud, la la dissolution s'opère rapidement, même avec de l'acide plus étendu. Le chrome n'est pas attaqué par l'acide azotique.

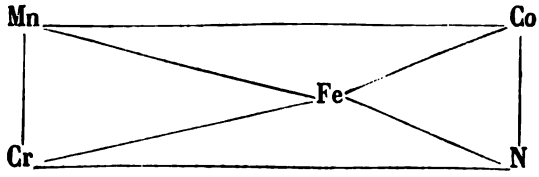
Les analogies se poursuivent dans la forme et les types des combinaisons que ces métaux sont susceptibles de produire, et dans l'ensemble

des caractères de ces combinaisons. Ainsi les oxydes sont réductibles par l'hydrogène et le carbone, à l'exception du protoxyde de manganèse et du sesquioxyde de chrome, réductibles par le charbon et non par l'hydrogène. Leur état naturel les rapproche également; ils s'accompagnent fréquemment dans leurs minerais, deux à deux ou trois à trois. Le manganèse et le fer, le chrome et le fer, sont associés dans les minerais oxydés ou carbonatés; les sulfures et arsénio-sulfures de cobalt et de nickel sont rarement exempts de fer en plus ou moins grande quantité. Le cobalt et le nickel se retrouvent presque toujours ensemble.

On isole parfaitement les métaux de cette section par la réduction des oxydes au moyen de l'hydrogène ou du carbone, des chlorures par l'hydrogène, ou encore par la calcination des oxalates qui se dédoublent en métal et en acide carbonique :

$$[\mathrm{C^2M_nO^4} = \mathrm{C^2O^4} + \mathrm{M_n}].$$
$$\mathrm{C^4M^2O^8} = 4\,\mathrm{CO^2} + \mathrm{M^2}.$$

Si nous voulions symboliser l'intensité des analogies, nous placerions le chrome et le manganèse à une certaine distance des trois autres, et le fer se trouverait un peu plus éloigné du cobalt et du nickel que ceux-ci l'un de l'autre. On aurait ainsi :




## Chrome.

Ce métal a été découvert en 1797, par Vauquelin, dans le plomb rouge de Silésie (chromate naturel de plomb), et retrouvé par le même chimiste, un peu plus tard, dans le fer chromé. Il doit son nom aux couleurs variées et remarquables de ses combinaisons (χρῶμα, couleur).

*État naturel.* — Le fer chromé ou spinelle de chrome $[\mathrm{Cr^2O^3} \,.\, \mathrm{Fe_nO}]$, $\mathrm{Cr^2O^3FeO}$, représente le minerai le plus répandu et le seul exploité; il se rencontre en couches et en masses plus ou moins importantes dans la serpentine et les terrains magnésiens (Amérique du Sud, îles Shetland, Norvège, France, province de Banat).

*Préparation.* — Nous verrons plus loin (acide chromique, chromates et oxydes de chrome) comment on traite le fer chromé pour le convertir d'abord en chromates, puis en sesquioxyde vert. Le dernier corps peut servir directement ou indirectement à la préparation du métal. Cette opé-

ration, jusqu'à présent au moins, est uniquement du domaine des laboratoires, le chrome libre, presque infusible au feu de forge, n'ayant encore reçu aucune application intéressante.

M. Deville prépare le chrome pur sous forme d'un culot fondu, par une méthode qui est également applicable à l'obtention des autres métaux de cette section. L'oxyde pur est bien mélangé à une quantité de charbon de sucre pulvérisé, calculée de manière à laisser, après réduction, un petit excès d'oxyde. On chauffe dans un creuset de chaux à la température la plus élevée que l'on puisse produire avec un feu de forge. Voici quelques détails à ce sujet (H. Sainte-Claire Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLVI, p. 200).

Dans un morceau de chaux vive bien cuite et légèrement hydraulique on taille avec une scie et un couteau un prisme droit à base carrée A, de 8 à 10 centimètres de côté, sur une hauteur de 12 à 15 centimètres; on arrondit grossièrement les arêtes et avec une mèche on y fait un trou de 2 à 3 centimètres de diamètre au plus; les parois du creuset restent avec une épaisseur de 3 à 4 centimètres à peu près, et sa base se trouve à 5 ou 6 centimètres au-dessous de la partie inférieure de la cavité. L'appareil de chauffage (fig. 263) se compose d'un bon soufflet de forge mis en communication par sa buse avec une cavité hémisphérique F sur laquelle repose un cercle ou disque en fonte percé de trous de 10 millimètres de diamètre; un cylindre en terre cuite de 18 centimètres de diamètre, de même largeur que le cercle en fonte, complète l'appareil, que l'on peut surmonter d'un dôme. Dans le cas particulier du chrome on n'emploie qu'un seul creuset, placé au centre de la plaque en fonte, renfermant le mélange d'oxyde et de charbon; il est fermé par un couvercle en chaux. On entoure le creuset de charbons de bois enflammés et l'on ajoute, sur une hauteur de 5 à 6 centimètres, des morceaux de coke de la grosseur d'une noix, puis par-dessus on charge des escarbilles. On donne le vent d'abord lentement, en faisant tomber le charbon de temps en temps avec un ringard pour maintenir la totalité de l'espace annulaire remplie de combustible incandescent pendant tout le temps de l'expérience.

Fig. 263. — Appareil de M. Deville pour la fusion des métaux réfractaires.
Préparation du chrome et du manganèse.

Le maximum de température se trouve à 2 centimètres au-dessus de

la plaque, sur une hauteur de 7 à 8 centimètres; il atteint le blanc éblouissant, produisant sur l'œil une impression de bleu.

Le chrome réduit se trouve entouré d'oxyde, d'une petite quantité d'un chromite de chaux cristallisé; il est bien fondu, mais non rassemblé en culot, quoique la chaleur employée ait été telle, qu'elle eût suffi à fondre et à volatiliser le platine.

M. Deville pense, d'après l'ensemble de ses expériences, que le chrome, lorsqu'il est bien exempt de carbone et de silicium, est moins fusible que le platine. Le métal ainsi préparé est aussi dur que le corindon et très-fragile. Il est attaqué facilement à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique; l'acide sulfurique étendu est presque sans action; l'acide nitrique faible ou concentré ne l'altère pas du tout.

En électrolysant une solution de protochlorure de chrome et en employant une lame de platine comme électrode, on obtient au pôle négatif un dépôt cohérent de chrome métallique assez semblable en apparence au fer (Bunsen).

D'autres méthodes permettent de préparer le métal sous la forme de cristaux du système régulier.

On fait passer sur du sesquichlorure anhydre chauffé des vapeurs de sodium entraînées par un courant d'hydrogène; il se forme des cristaux éclatants de chrome (Fremy). M. Debray a employé cette même méthode pour l'extraction du glucinium.

Wœhler réunit dans un creuset 1 partie de chlorure de chrome et 2 parties d'un mélange à équivalents égaux de chlorure de potassium et de chlorure de sodium; on place au-dessus 2 parties de zinc grenaillé et une nouvelle quantité de chlorure double. Le creuset est couvert et chauffé graduellement au rouge jusqu'à ce que le zinc commence à distiller; on diminue alors le feu et l'on maintient en fusion pendant une dizaine de minutes. Le culot de zinc fondu, que l'on trouve sous une couche de scories vertes, est nettoyé et traité par l'acide azotique étendu, qui dissout le zinc et laisse le chrome cristallisé.

En réduisant du chlorure de plomb dans un creuset brasqué, placé dans un fourneau à vent et en dissolvant le culot de plomb dans l'acide nitrique étendu, on obtient aussi du chrome en cristaux (Debray).

*Propriétés.* — Le métal pur, compact ou cristallisé, est moins altérable que le fer à l'air humide. Chauffé au rouge, au contact de l'air, il se couvre d'une croûte d'oxyde qui le préserve dans une certaine mesure d'une oxydation trop profonde. Sous l'influence du dard oxydant du chalumeau oxyhydrique, il brûle rapidement en projetant des étincelles comme le fer. Chauffé avec du chlorate de potasse à la température de fusion de ce sel, il brûle avec éclat et produit du chromate. Le salpêtre fondu agit de même, mais moins énergiquement. Le carbonate de soude

fondu n'attaque pas le métal cristallisé. Au rouge vif, le chrome décompose la vapeur d'eau et se couvre d'une croûte d'oxyde vert.

Le chlore s'unit directement et facilement au chrome en donnant du chlorure violet. Nous avons déjà parlé plus haut de l'action des acides.

Densité, 7,3 (Bunsen); 6,81 (Wœhler).

Avec des étincelles éclatant à la surface des solutions salines on observe les raies : 520,5 (vive); 429,0; 427,5, 425,5 (assez vive).

*Analyse.* — Les meilleurs caractères du métal et de ses combinaisons sont fondés sur la coloration verte qu'ils communiquent aux fondants vitreux, borax, sel de phosphore, dans les deux flammes et sur la facilité avec laquelle ils sont convertis en chromate alcalin jaune et soluble, par fusion avec la potasse et du salpêtre, ou même seulement par fusion avec la potasse, sur une lame de platine et au contact de l'air. Le chrome se dose généralement sous forme de sesquioxyde.

*Équivalent.* — L'équivalent du chrome a été déterminé par l'analyse du chromate d'argent.

### Manganèse.

Le nom de ce métal dérive probablement de celui de pseudo-magnès donné au peroxyde ou pyrolusite pour le distinguer du fer magnétique oxydulé avec lequel on aurait pu le confondre à cause de la couleur.

Les principaux minerais de manganèse sont : la pyrolusite ou bioxyde $[Mn_{\prime\prime}O^2]$ $MnO^2$, que l'on rencontre en filons et en couches plus ou moins puissantes; la manganite ou sesquioxyde hydraté accompagnant souvent la pyrolusite; la braunite ou sesquioxyde anhydre; le spath manganésifère, carbonate de protoxyde de manganèse; la haussmannite, oxyde intermédiaire $[Mn_{\prime\prime}^3O^4]$ $Mn^3O^4$; divers silicates de manganèse; le psilomelane contenant du bioxyde associé ou combiné à de la chaux, à de la potasse et à du protoxyde de manganèse.

Le métal libre n'a aucune application; ses propriétés physiques défectueuses et son altérabilité à l'air ou sous l'influence de l'humidité ne permettent pas d'en tirer un parti utile.

*Préparation.* — Voici en résumé les procédés proposés et mis en pratique par divers expérimentateurs pour isoler le manganèse.

Bunsen l'a obtenu en plaques de plus de 100 millimètres carrés, friables et brillantes d'un côté, par l'électrolyse du chlorure de manganèse. Le métal ainsi isolé s'oxyde à l'air humide presque aussi facilement que le potassium[1]. Avec un courant qui n'est pas suffisamment

1. Nous verrons dans la suite que l'électrolyse de certains composés de cuivre ou de plomb

intense le dépôt électrolytique est formé d'oxyde manganosomanganique. Pour réussir, il convient de suivre la marche prescrite par l'auteur. Un creuset de charbon rempli d'acide chlorhydrique forme le pôle positif de la pile. Ce creuset est posé dans un autre en porcelaine que l'on chauffe au bain-marie. Au centre du creuset de charbon se trouve un petit vase poreux contenant la solution du chlorure de manganèse; on y plonge une lame de platine étroite formant le pôle négatif. De cette façon, le courant rayonne de toute la surface intérieure du creuset de charbon vers la surface peu étendue de la lame, où il acquiert une densité assez grande pour séparer le métal du chlore.

M. Deville prend du peroxyde de manganèse ordinaire, le mélange avec la moitié de son poids de sel ammoniac et chauffe au rouge dans un creuset. Le produit fondu composé de chlorure de manganèse anhydre[1] est dissous dans l'eau ; la solution incolore est mélangée avec un excès d'acide nitrique et évaporée à sec dans une capsule de porcelaine; enfin le résidu est chauffé à 200° dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs nitreuses. Le nitrate de manganèse se trouve ainsi décomposé et ramené à l'état de bioxyde dont on élimine les métaux étrangers par une digestion prolongée avec de l'acide nitrique chaud, suivie d'un lavage. Le peroxyde purifié est calciné et ramené à l'état d'oxyde intermédiaire rouge que l'on mélange à une proportion de charbon de sucre un peu inférieure à celle qui serait nécessaire pour une réduction totale. Le tout est introduit dans un petit creuset de chaux enveloppé d'un autre creuset plus grand; on chauffe dans un bon fourneau à vent, au blanc éblouissant aussi intense que possible. Si le feu a été bien conduit, on trouve le métal réuni en un seul culot, entouré d'une matière rouge-violacé, cristalline, constituée peut-être par un spinelle de manganèse à base de chaux $[Mn^2O^3 . CaO]$ $Mn^2O^3 . CaO$. Le métal isolé ainsi est pur; il ne peut contenir de charbon, puisqu'il a été fondu en présence d'un excès d'oxyde; il est aussi cassant que le bismuth, bien qu'étant fort dur; sa surface offre un reflet rose, dû peut-être à une oxydation superficielle; sa poudre décompose l'eau à une température voisine de la température ordinaire (Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLVI. p. 199).

Brunner (*Poggendorff's Annalen*, t. CI, p. 264) a isolé le manganèse en réduisant le fluorure ou le chlorure anhydres et fondus par le sodium.

Le fluorure s'obtient en traitant le carbonate de manganèse pur par

donne des dépôts métalliques beaucoup plus oxydables que les métaux ordinaires. Il se pourrait qu'il en fût de même pour le manganèse, ce qui expliquerait la grande altérabilité du dépôt obtenu par Bunsen.

1. L'hydrogène de l'ammoniaque ramène le bioxyde à l'état de protoxyde, l'azote se dégage, et l'acide chlorhydrique du sel ammoniac réagit sur ce protoxyde pour donner de l'eau et du chlorure de manganèse.

l'acide fluorhydrique. Comme il est insoluble, on l'isole facilement par décantation et lavage. Le sel bien desséché est introduit dans un creuset de Hesse par couches successives entre lesquelles on place des fragments aplatis de sodium; on emploie 1 partie de sodium pour 2 parties de fluorure. Le creuset étant à moitié plein de cette masse comprimée, on achève de remplir avec du sel marin fondu et pulvérisé mélangé à du fluorure de calcium et l'on chauffe. La réaction se produit subitement, avant qu'on ait atteint la température rouge; on continue ensuite à chauffer jusqu'au rouge blanc intense. Après refroidissement, on trouve le métal réduit réuni à la partie inférieure du creuset, en un seul culot ou en quelques grains isolés.

Le manganèse préparé par la méthode de Brunner diffère assez notablement de celui provenant de la réduction de l'oxyde par le charbon.

Il est très-dur, susceptible de prendre un aussi beau poli que l'acier; il ne se ternit pas à l'air et n'est que très-peu attaqué par l'eau froide; de plus il fond presque aussi facilement que la fonte de fer.

D'après Wœhler, le manganèse de Brunner contient du silicium emprunté aux parois du creuset, 0,6 à 6,4 pour 100; la présence de cette impureté suffit pour expliquer les différences de propriétés.

M. Roussin prépare un amalgame de manganèse par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution concentrée de chlorure. Cet amalgame desséché et distillé dans un courant d'hydrogène laisse le métal sous la forme d'une éponge noire.

Les procédés de Deville, Bunsen et Roussin fournissent du métal pur; celui de Brunner donne un produit plus ou moins riche en silicium; la méthode suivante permet d'obtenir facilement une espèce de fonte de manganèse (carbure).

Un mélange de protoxyde de manganèse et de charbon, ce dernier étant en quantité inférieure à celle qui est nécessaire pour la réduction, est introduit dans la cavité d'un creuset brasqué; on tasse légèrement, on ajoute un peu de borax et l'on achève de remplir avec du charbon. Le creuset couvert est entouré d'un second, et le tout est chauffé d'abord avec du charbon de bois et lentement, afin de laisser à la réduction le temps de s'opérer; on pousse ensuite le feu avec du charbon de cornue aussi vigoureusement que possible, pour atteindre le rouge blanc éblouissant. Au bout d'une demi-heure et après refroidissement, on trouve un culot de manganèse carburé et silicié. On élimine le carbone en fondant dans un creuset de porcelaine avec un peu de carbonate de manganèse.

*Propriétés.* — Par son altérabilité à l'air et la facilité avec laquelle il décompose l'eau, le manganèse se rapproche des métaux alcalino-terreux; aussi, pour le conserver, doit-on le placer sous l'huile de naphte.

Les indications sur sa densité varient beaucoup, depuis 6.85 jusqu'à 8.013.

Bien que très-dur, susceptible de rayer le verre et se brisant sous le choc du marteau, il possède une certaine ténacité et se laisse entamer par la lime.

*Analyse.* — L'analyse spectrale donne les raies suivantes avec des étincelles courtes dans la solution du chlorure : 601.8 (vive et triple); 558.7 ; 555.9 ; 482.5 (très-vive) ; 478.5 (vive) ; 475.5 (vive) ; 446.2 ; 405.

Des étincelles longues fournissent, en outre, de belles bandes dégradées à gauche, dont les plus visibles sont : 558.7 ; 556.0.

On obtient les mêmes bandes dans le gaz.

Une des réactions les plus caractéristiques du manganèse et de ses composés est fondée sur la facile production d'un manganate alcalin vert et soluble en vert dans l'eau. Il suffit, pour la réaliser, de chauffer sur une lame de platine un petit fragment de la substance à essayer avec un peu de potasse caustique et de chlorate de potasse.

On dose généralement ce métal sous la forme d'oxyde intermédiaire.

Pour les essais par voie humide, voyez les *Composés du manganèse.*

*Equivalent.* — Berzélius et M. Dumas ont analysé le chlorure en précipitant par un excès de nitrate d'argent et en pesant le chlorure d'argent formé ; ils sont arrivés à des nombres assez rapprochés : 27,6 et 27,48. Par la réduction du sulfate de manganèse en sulfure au moyen de l'hydrogène, Hauer a trouvé 27,49.

## Fer.

Il est assez difficile de dire au juste à quelle époque le fer, qui est devenu le levier de notre civilisation, a commencé à être connu et utilisé. Ce qui paraît certain, c'est qu'après l'âge de pierre les armes et les principaux outils étaient en airain et non en fer. De la lecture attentive des poètes et des écrivains grecs, il résulte cependant avec assez de certitude que plus de mille ans avant l'ère chrétienne on employait le fer concurremment avec l'airain ou le bronze. Le premier était sans doute encore rare, tandis que le second était fort commun. Au commencement de l'empire romain, l'usage du fer était déjà très-répandu et l'on connaissait la trempe de l'acier. Côme en Italie, Bilbélis et Turiasso en Espagne étaient renommées pour la trempe de leurs fers. Sous le nom d'*antipathie* on employait un vernis, mélange de poix liquide, de plâtre et de céruse, pour préserver le fer de l'altération à l'air (Pline, *Histoire naturelle*, XXXIV, p. 43). On savait aussi, bien avant Galien, tirer

parti de la rouille et de l'eau ferrée dans les maladies : anémie, dyssenterie (Hœfer, *Histoire de la Chimie*). L'épithète αἴθιον qui accompagne dans Homère le mot σίδηρος, fer, signifie à la fois noir et brillant, ce qui semble indiquer que le fer mentionné par le poète était du fer météorique.

*État naturel.* — Le fer est l'un des éléments les plus répandus et les plus diffusés. On le rencontre *partout*, en plus ou moins grandes quantités, dans les matériaux solides qui composent l'écorce terrestre ; les eaux naturelles, les cendres des végétaux et des tissus animaux en fournissent également. Outre cela, certaines combinaisons simples du fer, oxydes, sulfures, se rencontrent en masses souvent puissantes et étendues.

Les principaux minerais de fer sont :

La sidérite ou fer météorique, qui se rencontre accidentellement et souvent en masses assez considérables pour en permettre l'exploitation. Ce fer natif contient environ 90 pour 100 de métal libre associé à du nickel et à du cobalt ; on y trouve aussi de l'hydrogène occlus ;

Les oxyes de fer anhydres ou hydratés, tels que : l'oxyde noir ou magnétique [$Fe^3O^4$] ; le sesquioxyde anhydre cristallisé (fer oligiste) ou compact et rouge (hématite rouge [$Fe^2O^3$]) ; le sesquioxyde hydraté ou hématite brune ;

Le spath ferrugineux ou carbonate de protoxyde de fer, [$CO^3$Fe]$CO^2FeO$, qui est ordinairement associé à des proportions plus ou moins fortes de carbonate de manganèse ;

Les pyrites ou bisulfures de fer [$FeS^2$] $FeS^2$, ainsi que d'autres sulfures.

*Préparation et extraction.* — La fabrication du fer et son extraction des minerais est une opération de grande industrie dont la description détaillée et sérieuse ne peut trouver place dans un ouvrage de chimie pure ; nous nous contenterons d'en donner les principes et d'expliquer au point de vue chimique les réactions les plus importantes.

Les minerais généralement utilisés sont des composés oxydés que l'on doit réduire par le charbon. Ils subissent cette opération soit directement, soit après avoir été préalablement lavés, bocardés et quelquefois grillés, suivant leur nature. Le grillage a pour but de rendre les fragments moins durs, plus poreux, d'expulser l'eau et l'acide carbonique qu'ils renferment, ou de brûler les parties charbonneuses dont ils sont souvent imprégnés ; quelquefois aussi il sert à éliminer le soufre des sulfures (pyrites) mélangés aux oxydes ; il est, dans certains cas, suivi d'une exposition à l'air humide, en vue de provoquer l'efflorescence, le délitage et l'oxydation complète des sulfures partiellement grillés. Le délitage à l'air est terminé par un lessivage et un lavage qui éliminent les sulfates de fer formés.

Le minerai mis préparé peut être amené directement à l'état de fer métallique à peu près pur, fer doux; mais le plus souvent on le convertit préalablement en un produit intermédiaire plus fusible, la fonte ou carbure de fer, que l'on transforme ultérieurement en fer malléable.

La *méthode catalane*, restée longtemps en faveur en Catalogne et dans le midi de la France, peut être considérée comme le type des procédés permettant d'obtenir le fer directement. Elle exige un minerai riche et facilement fusible, bien grillé et torréfié, et donne lieu à des pertes notables de fer qui passe dans les scories. Le charbon de bois est le seul combustible dont on puisse faire usage.

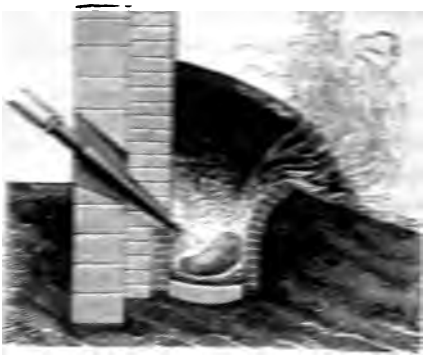


Fig. [illegible] — [illegible]

Le fourneau de réduction (fig. 264) a la forme d'un creuset rectangulaire, enfoncé dans le sol et adossé contre un mur. Le fond est formé d'une pierre en granit ou en grès reposant sur un lit de scories pilées et d'argile. La paroi ou *porges* par où s'engage la tuyère est composée, au-dessous de celle-ci, de pièces rectangulaires en fer, superposées de champ; la paroi opposée ou *contrevent* est courbée et fortement renversée vers le dehors, surtout en haut; elle est également constituée par des pièces de fer. La tuyère, formée d'une épaisse feuille de cuivre rouge, est inclinée de 30 à 40°.

Le foyer étant nettoyé, on le remplit presque jusqu'à la tuyère avec des charbons enflammés et des charbons menus que l'on tasse; on partage alors le creuset en deux parties au moyen d'une pelle et parallèlement aux porges. Le minerai est chargé du côté du contrevent et le charbon du côté des tuyères; le compartiment réservé au charbon est double de l'autre. On élève la pelle successivement, à mesure que l'espace inférieur se remplit de matériaux tassés, et l'on construit ainsi un mur de minerai qui s'élève à 20 centimètres au-dessus de l'orifice. Le minerai est répandu de manière à former un dos d'âne et sa surface est recouverte d'une couche de brasque bien tassée. On donne alors le vent en l'activant de plus en plus. Dans le voisinage de la tuyère le charbon brûle en produisant de l'acide carbonique; un peu plus loin cet acide carbonique est réduit par le charbon incandescent à l'état d'oxyde de carbone :

$$[\mathrm{C}\theta^2 + \mathrm{C} = 2\,\mathrm{C}\theta].$$

L'oxyde de carbone traversant les couches de minerai très-chaudes s'est réduit en partie à l'état de fer métallique. Ce qui échappe à la réduction s'est combiné à la gangue du minerai en donnant un silicate multiple très-fusible, à base d'alumine et de protoxyde de fer, qui se rend au fond du creuset et que l'on peut faire écouler par une petite ouverture.

Les masses de fer éparses sont réunies et soudées entre elles au moyen d'un ringard, de manière à donner une masse unique, spongieuse et imprégnée de scorie fondue; elle est soumise au marteau qui exprime la scorie et rend le fer compact.

Une semblable opération dure environ 6 heures et produit 140 à 150 kilogr. de fer marchand pour 470 kilogr. de minerai et 500 kilogr. de charbon.

La température ne s'élève pas assez pour provoquer la carburation du fer et sa conversion en fonte; le métal est du reste soumis pendant assez longtemps à l'influence oxydante du vent de la tuyère pour être privé du carbone qu'il aurait pu prendre plus haut. En d'autres termes, la méthode catalane réalise simultanément les conditions de réduction d'un haut fourneau et celles des fours d'affinage de la fonte; ce résultat ne peut être atteint sans amener une perte notable de minerai, la fusibilité de la gangue n'étant obtenue, à cette température, que grâce à l'exclusion des fondants calcaires et à la combinaison d'une partie de l'oxyde de fer avec le silicate d'alumine.

*Méthode du haut fourneau.* — Les hauts fourneaux fabriquent de la fonte ou carbure de fer. Cette fonte subit ensuite les opérations de l'affinage qui la ramènent à l'état de fer métallique. Voici en quelques mots les analogies et les différences du travail chimique d'un haut fourneau comparé à celui du four catalan. La chaleur y est également provoquée par la combustion du charbon sous l'influence d'air forcé; près des tuyères la combustion est complète et donne de l'acide carbonique qui se réduit un peu plus haut; l'oxyde de carbone résultant de là réagit sur le minerai de fer et le convertit en fer métallique; jusqu'ici tout est donc semblable. La température des parties inférieures d'un haut fourneau est plus élevée; grâce à cette circonstance, on peut provoquer la fusion de la gangue siliceuse ou argileuse accompagnant le minerai par des additions convenables de calcaire ou castine et éviter ainsi le passage d'une partie de l'oxyde de fer dans la scorie. Les rendements sont donc meilleurs; il se forme, en effet, sous l'influence de la chaux à doses convenables, un silicate de chaux et d'alumine fusible au degré de chaleur réalisé dans le four et impropre à dissoudre de l'oxyde de fer. D'autre part, le fer réduit se trouvant en contact avec du carbone dans des couches très-chaudes et réductrices s'unit avec lui et

donne de la fonte qui tombe sous forme de pluie à la partie inférieure du four. Avant d'arriver là, la fonte liquide doit nécessairement traverser la zone oxydante ; mais la durée de ce passage n'est pas assez longue pour amener la décarburation.

On voit que dans un haut fourneau tout ce qui y pénètre est ramené soit à l'état de gaz produits par la combustion du charbon, et s'échap-

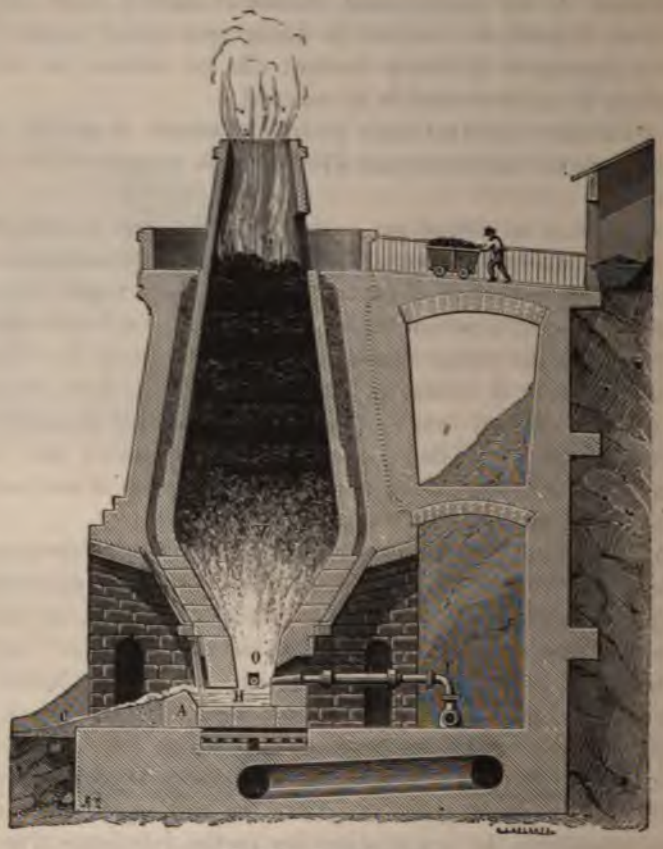



Fig. 265. — Haut fourneau.

pant par l'orifice supérieur, soit à l'état liquide : fonte d'une part, laitier ou gangue fluidifiée d'autre part. Il suffit donc de faire écouler de temps à autre les parties liquides et de charger le fourneau de nouveaux matériaux, charbon, minerai et fondant, pour rendre l'opération continue et régulière.

Un haut fourneau (fig. 265) offre l'apparence de deux troncs de cône réunis par leur base ; le plus long, appelé *cuve*, forme la partie supérieure ; le second, plus court et partant plus évasé, est renversé : il porte

le nom d'*étalage*, et se termine par une partie prismatique ou cylindrique O, appelée *ouvrage*, qui aboutit au creuset H, formant le fond du haut fourneau. Entre l'ouvrage O et le creuset H débouchent les tuyères sur trois des faces du prisme quadrangulaire, tandis que la quatrième face est incomplète par en bas et laisse un vide fermé en avant par une pierre prismatique A, nommée *la dame*. C'est par-dessus la dame et sur un plan incliné C qui lui fait suite que s'écoule le laitier, lorsqu'on débouche le canal de sortie qui est maintenu fermé pendant une partie du travail par un enduit en argile réfractaire. La fonte liquide se déverse par un conduit spécial pratiqué dans la dame. On charge par l'orifice supérieur du fourneau ou *gueulard*, en couches alternantes ou superposées, le charbon, charbon de bois ou coke, le minerai lavé, bocardé et grillé, et le fondant ou castine. La nature de ce fondant varie avec celle de la gangue ; si celle-ci est argileuse, la castine est principalement formée de calcaires ; avec une gangue calcaire, on se servira, au contraire, d'un fondant siliceux et argileux. On ajoute souvent aussi au minerai de fer oxydé une certaine proportion de carbonate manganésifère lorsque l'on veut obtenir des fontes d'une qualité spéciale et propres à la fabrication de l'acier Bessemer. Le dosage de ces diverses substances et les proportions relatives de combustible et de minerai sont déterminés par la pratique, suivant la qualité de la fonte qu'il s'agit de former et en vue de donner au haut fourneau une marche facile et régulière. Le revêtement intérieur est en briques et en substances réfractaires. A mesure que la combustion du charbon fait disparaître les matériaux du fond, les charges superposées descendent et vont subir dans les parties chaudes du fourneau les réactions indiquées plus haut. On a réalisé une économie notable de combustible en insufflant dans le haut fourneau, au lieu d'air froid, de l'air chauffé à une haute température. On utilise à cet effet les gaz qui sortent du gueulard. Ces gaz, très-riches en oxyde de carbone, se perdaient autrefois dans l'atmosphère et formaient au-dessus des hauts fourneaux une flamme bleue persistante. Ils sont aujourd'hui recueillis et menés dans des fours où on les brûle, pour chauffer l'air que de puissantes machines soufflantes injectent dans des tubes disposés dans ces fours et qui précèdent les tuyaux aboutissant aux tuyères.

Les diverses variétés de fontes et d'aciers, leurs propriétés et leur composition seront étudiées à propos des carbures de fer. Nous n'insisterons ici que sur les procédés qui permettent de convertir la fonte en fer doux.

La fonte diffère du fer doux par la présence d'une certaine proportion de carbone combiné au métal ou disséminé dans sa masse sous forme de paillettes de graphite; outre le carbone, elle contient encore, d'une manière assez constante, du silicium, du phosphore et quelquefois du soufre,

sans compter les métaux, tels que le manganèse, le titane, le tungstène, le chrome, qui peuvent s'y trouver accidentellement.

Les éléments étrangers, carbone, silicium, phosphore et soufre, qu'il importe surtout d'éliminer, sont tous plus combustibles que le fer. En soumettant, par conséquent, la fonte liquéfiée à une oxydation ménagée on brûlera de préférence ces corps et, dans tous les cas, l'oxyde de fer qui aura pu se produire au début agira sur eux comme comburant. On peut donc affiner la fonte soit en l'oxydant directement dans l'air, soit en la maintenant fondue pendant quelque temps sous une couche de scories riches en oxyde de fer. Ces deux méthodes sont généralement employées concurremment.

Sous l'influence de l'oxygène libre ou de l'oxyde de fer, à une haute température, le carbone se change en oxyde de carbone, qui s'échappe sous forme de gaz et brûle en passant à l'état d'acide carbonique dès qu'il rencontre un excès d'oxygène; le silicium est converti en acide silicique, qui s'unit à du protoxyde de fer et passe dans la scorie fusible. La composition du silicate de fer fusible qui prend naissance est variable, mais elle tend vers la formule $[2FeO.SiO^2]$ $2FeO.SiO^2$. La silice des scories d'affinage provient non-seulement du silicium de la fonte employée et des grains de sable qui y adhèrent, mais aussi de la cendre du combustible. L'élimination du phosphore ne peut être réalisée qu'à certaines conditions, dépendantes de la nature des scories. Celles-ci ne doivent être chargées que de 30 pour 100 au plus d'acide silicique; au delà de cette limite, le phosphate de fer est de nouveau décomposé, soit par le carbone, soit par le fer lui-même, et le phosphore rentre dans le métal. (Gruner, *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, (3), t. VI, p. 26.)

L'affinage au charbon de bois et au petit foyer, qui est le plus ancien procédé employé, rappelle sous beaucoup de rapports la méthode catalane. Un foyer rempli de charbon allumé et dont la combustion est provoquée par de l'air lancé obliquement de haut en bas au moyen d'un soufflet et d'une tuyère, reçoit de la fonte au lieu de minerai. Le métal se liquéfie et se trouve soumis à l'influence oxydante de l'air sortant de tuyère.

Il se forme de l'oxyde de fer qui réagit sur le carbone et le silicium du bain réuni au fond du creuset. A mesure que la fonte se décarbure, elle devient de moins en moins fusible et acquiert assez de consistance pour qu'à un moment donné on puisse ramener le produit avec un ringard au-dessus du combustible, que l'on tasse alors au fond. Le vent soufflant dans ce cas au-dessous et autour de la masse, celle-ci se trouve soumise à une influence oxydante énergique et à une température élevée qui provoque une seconde fusion; l'affinage est alors très-avancé et s'achève par

n réciproque du métal et de la scorie basique. Le fer, qui finit par isséminé en petites masses, est réuni et aggloméré par le travail ngard en une masse unique que l'on soumet aux chocs répétés du au-pilon pour exprimer la scorie et donner de la consistance au , dont les diverses parties se soudent entre elles.

Angleterre, on a dû remplacer l'affinage au charbon de bois par age à la houille. La nature du combustible, qui est toujours sul-

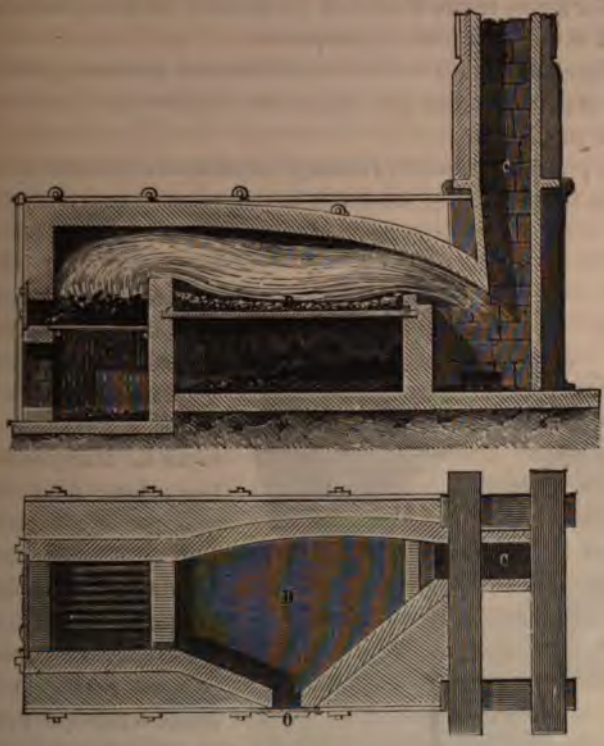



Fig. 266. — Four à puddler.
D, sole. — O, porte pour le travail. — C, cheminée.

e permet plus son contact direct avec le métal ; le four à reverbère r à puddler peut seul réaliser le but. La fonte y est liquéfiée sur d'un fourneau à reverbère avec flamme oxydante et soumise une combustion partielle qui la décarbure (fig. 266).

u'en 1830, pendant 45 années, le puddlage se faisait sur une sable argileux, ce qui rendait les scories siliceuses et empêchait tion du phosphore et même, jusqu'à un certain point, celle du si- . Dans ces conditions il fallait, pour obtenir des fers passables par llage, soumettre d'abord la fonte à une opération préliminaire,

appelée *finage* ou *mazéage*, dans un bas-foyer, c'est-à-dire à un affinage préparatoire dans un appareil à parois de fonte, non susceptible de réagir sur les scories comme le sable du fer à puddler. On évite cette opération et l'on arrive du premier coup à des résultats plus complets en remplaçant, dans le four à puddler, les parois en brique et en sable par des parois métalliques convenablement refroidies et garnies d'oxyde de fer. Dans ces conditions, on parvient à enlever les 8/10 du phosphore ; en traitant des fontes tenant 0,015 de phosphore, on peut produire des fers puddlés à 0,003 et 0,004 de phosphore.

Les mêmes difficultés se retrouvent dans les nouveaux procédés Bessemer et Martin Siemens qui, depuis dix à quinze ans, tendent à supplanter le puddlage.

Dans le procédé Bessemer, l'affinage se fait dans une espèce de cornue D en tôle de fer (fig. 267), à col très-court, revêtue intérieurement d'un lut réfractaire. Le fond est formé par une pièce mobile *xx'* logeant des tuyères ou canaux en terre réfractaire amenant le vent d'une bonne soufflerie sous une pression d'une atmosphère par le tuyau C. L'appareil est mobile autour d'un axe Z passant par son centre de gravité.

Fig. 267. — Cornue Bessemer.

La cornue ou convertisseur est portée au rouge blanc, on y introduit la fonte liquide, puis on donne le vent, en même temps que l'on place la gueule *af* sous une hotte. Le bain métallique est traversé sur une épaisseur de 50 à 60 centimètres par de nombreux filets d'air qui brûlent le carbone et le silicium. La température se maintient assez élevée pour permettre au fer affiné de rester liquide. Il en est de même dans les fours à reverbère Martin Siemens, dont nous reparlerons, ainsi que de l'appareil Bessemer, à l'occasion de l'acier. L'avantage d'obtenir ainsi du premier coup et en très-peu de temps un lingot homogène, privé d'éléments scoriacés, au lieu d'une loupe solide, figée, mélange confus de fer et de scories, est partiellement racheté par la fâcheuse influence des parois argileuses employées jusqu'ici pour la

des cornues Bessemer et des réverbères Siemens. Les scories
t au moins 45 pour 100 de silice et seulement des traces
osphorique. Aussi le métal affiné est-il invariablement aussi
hosphore que la fonte brute. M. Gruner, en découvrant la
et insuccès partiel, a par cela même montré le remède. Les
l poursuit dans cette direction permettent d'espérer que dans
prochain l'emploi de revêtements en briques formées d'un
lcaire et magnésien très-basique conduira à une élimination
ore aussi complète que dans l'affinage du four à puddler.
ens s'est récemment proposé d'obtenir d'un seul coup du fer
et une scorie fluide, en opérant sur des mélanges de mine-
ndants et d'agents réducteurs portés ensemble à une tempé-
-élevée. L'ancienne méthode catalane atteint partiellement ce
elle ne permet de travailler que des minerais très-riches, avec
de 50 pour 100 environ, et elle nécessite l'emploi du char-
s. M. Siemens s'est demandé s'il ne serait pas possible de
les avantages de l'ancienne méthode directe avec ceux des
modernes, en vue de produire des températures intenses four-
es gaz purs et d'opérer sur de grandes masses de matières

erais pauvres sont traités dans des fours tournants dont la
ile mesure $2^m,10$ de diamètre sur $2^m,70$ de longueur.
une disposition spéciale, les gaz combustibles entrent et sor-
xtrémité postérieure de l'appareil, tandis que l'extrémité an-
t de porte de travail. La capacité est garnie aux deux bouts
iques de bauxite (alumine), tandis qu'à la circonférence existe
ent composé d'un mélange de crasses de fourneau et de déchets
rs ou de minerai calciné.
ge dans l'appareil environ 1523 kilogrammes de minerai à
mélangé à 457 kilogrammes de charbon menu. Les gaz étant
donne pendant deux heures et demie un mouvement de rota-
a réduction s'opère et il se forme une scorie fluide composée
terreuses renfermant une forte proportion d'oxyde de fer.
s couler la scorie, puis on pousse la température et on aug-
itesse de rotation pour faciliter l'agglomération du métal en
l'on forge et réchauffe en paquets.
erais riches mélangés de fondants sont traités sur la sole d'un
ns au gaz, en ayant soin d'y répandre d'abord une couche de
e coke ou d'anthracite pour protéger le revêtement en silice
lu four. On pousse au rouge soudant avec une flamme aussi
te que possible. Il se produit alors, surtout à la surface du
ne réduction du minerai et une fusion des matières terreuses,

déterminant, au bout de deux heures, la formation d'une sorte de croûte épaisse de fer malléable, que l'on retire avec des ringards. Le four étant refermé, la croûte se reproduit au bout d'une heure et demie (Siemens, *Bulletin de la Société d'encouragement*, (3), t. V, p. 145).

On voit, d'après ces tentatives, qui sont bien près d'aboutir au succès complet, que l'ancienne métallurgie sidérurgique est en pleine voie de transformation et de progrès.

Les chimistes trouvent dans le commerce des fers à peu près purs qui satisfont aux conditions exigées par la plupart de leurs expériences, surtout s'ils s'adressent à celui qui porte des traces palpables de sa ténacité et de sa ductilité, c'est-à-dire aux fils de clavecin les plus fins, et que l'on ne pourrait obtenir avec des produits mal affinés, contenant encore des quantités sensibles de carbone, de silicium et de phosphore. Pour des essais plus délicats et réclamant un produit absolument pur, on peut fondre les fils de clavecin découpés en petits fragments dans un creuset de chaux entouré d'un second creuset et en présence d'un peu d'oxyde de fer pur (1/5 du poids du fer), dans un fourneau à vent permettant d'atteindre une température supérieure à 1600 degrés. On recouvre le mélange de fer et d'oxyde avec du verre pulvérisé. Le métal se trouve au fond du creuset, réuni en un culot bien fondu.

On obtient encore du fer pur en réduisant l'oxyde de fer par l'hydrogène, dans un tube en verre peu fusible. Si la température est maintenue au-dessous du rouge et si l'oxyde est finement pulvérisé, le fer reste sous la forme d'une poudre noire divisée qui prend feu au contact de l'air; le *fer pyrophorique* ou spontanément combustible, projeté dans l'air, y brûle sous la forme de gerbes brillantes d'étincelles. La réduction de l'oxyde est-elle opérée à une température rouge, le fer prendra de la cohésion et cessera d'être pyrophore.

Les vapeurs de sesquichlorure de fer [$Fe^2Cl^6$] $Fe^2Cl^3$ portées au rouge vif, en mélange avec de l'hydrogène, donnent lieu à la production d'acide chlorhydrique, tandis que le fer se dépose en petits cristaux brillants et cubiques contre les parois internes du tube. Pour cette expérience, on dispose à l'extrémité d'un tube en porcelaine, dans lequel passe un courant d'hydrogène sec, une nacelle contenant du perchlorure de fer. Le tube est porté au rouge vif au devant de la nacelle, puis à une température suffisante pour volatiliser le sel dans la partie où il se trouve ; la réaction n'a lieu que dans les parties chaudes. On peut aussi réduire le protochlorure de fer par l'hydrogène au rouge ; il reste également du fer métallique cristallisé en cubes (Peligot).

*Propriétés.* — Les principales propriétés du fer ont été indiquées plus haut (*Caractères généraux des métaux de la troisième section*,

p. 587); nous y ajouterons quelques développements qui intéressent plus particulièrement ce métal.

Le fer cristallise en cubes ou en octaèdres; sa cassure est grenue, en grains fins et brillants; sa texture varie suivant sa pureté et les opérations mécaniques qu'il a subies. Il en est de même de sa densité; ainsi le fer fondu a pour densité 7,25, tandis que celle du fer forgé varie de 7,4 à 7,9.

Chaleur spécifique, 0,1188.

Chaleur atomique, 6,37.

Conductibilité calorifique, 11,9, celle de l'argent étant 100.

Conductibilité électrique, 12,25 (pour le métal recuit), 12,12 (pour le métal écroui), celle de l'argent étant 100 à 0°.

Coefficient de dilatation du fer forgé, 0,001187.

Ténacité : un fil de 1 millimètre de diamètre supporte un effort maximum de 62 kilogr. 300 grammes.

Dureté : rayé par le verre, raye le spath d'Islande.

Fusibilité : fond entre 1500 et 1600 degrés.

Lorsque le fer s'oxyde à une température élevée, on obtient comme produit de la combustion de l'oxyde magnétique $[Fe^3O^4]$ $Fe^3O^4$; cet oxyde est, en effet, le seul stable dans les conditions de hautes températures. L'air sec est sans action à froid; mais sous l'influence de l'humidité il se forme de la rouille ou hydrate d'oxyde ferrique. Dès que le dépôt de rouille a commencé à se produire, l'oxydation à froid devient plus active. On explique ce résultat de deux manières : Le fer métallique et la rouille formant par leur contact un couple faible dont le fer est l'élément combustible, l'eau est décomposée et cède son oxygène au métal. D'après M. Kuhlmann, le sesquioxyde en contact avec le fer serait ramené à l'état de protoxyde hydraté, qui à son tour absorberait l'oxygène de l'air. Cette dernière interprétation nous semble très-plausible; ce sont, en effet, les métaux qui, comme le fer et le cuivre, possèdent deux degrés d'oxydation facilement convertibles l'un dans l'autre qui subissent l'oxydation lente la plus complète.

On préserve le fer de cette altération progressive en en recouvrant la surface d'un enduit imperméable à l'air, en commençant par une couche de peinture à l'huile et au minium. L'étamage, qui est fréquemment employé dans ce but, ne garantit qu'autant que la couche d'étain adhérente reste intacte; les points où le fer vient à être mis à nu s'altèrent et se percent rapidement par suite de l'influence galvanique du couple fer et étain. Avec le fer galvanisé ou recouvert d'une couche de zinc, un semblable effet ne se produit pas : le fer est préservé, même aux endroits découverts, car il joue le rôle d'élément négatif dans le couple.

Le fer décompose l'eau au rouge sombre en produisant une réaction

inverse de celle qui sert à préparer le métal par la réduction de l'oxyde par l'hydrogène. M. Deville (*Comptes rendus de l'Académie*, t. LXX, p. 1105 et 1201) a étudié avec soin les lois de ce phénomène en maintenant le fer en contact prolongé avec de la vapeur d'eau à des températures constantes, variant entre 150° et la température de fusion de fer, 1600° environ, et en mesurant les tensions au moyen d'un manomètre. Il a obtenu les résultats suivants :

1° Un poids quelconque de fer étant soumis à l'action de la vapeur d'eau, le métal est oxydé jusqu'à ce que la tension de l'hydrogène produit atteigne une valeur invariable à une température donnée et qui peut être une fraction très-petite de la pression barométrique. Cette tension est indépendante de la quantité de fer.

2° Lorsque la pression maximum de l'hydrogène correspondante à une température donnée et invariable a été atteinte, si l'on enlève rapidement une certaine quantité de gaz, la pression, momentanément diminuée, se rétablit par la décomposition d'une nouvelle quantité d'eau. Si, au contraire, on augmente la pression de l'hydrogène, celui-ci est absorbé par l'oxyde de fer et donne de l'eau.

3° Lorsque de la vapeur d'eau à une tension déterminée est en contact avec du fer à une température invariable, on peut porter à telle température qu'on voudra tout l'espace où est enfermé l'hydrogène humide sans que la tension varie. Si, par exemple, on chauffe l'appareil, la tension du gaz augmentant, l'hydrogène réduit de l'oxyde de fer et sa tension reprend la valeur maximum qui convient à la température à laquelle le fer est porté.

Le fer décompose l'acide carbonique et le change en protoxyde si l'acide carbonique est mélangé à de l'oxyde de carbone.

Avec l'acide chlorhydrique gazeux et sec il donne à chaud de l'hydrogène et du protochlorure de fer. La plupart des acides étendus le dissolvent avec dégagement d'hydrogène et formation d'un sel de protoxyde.

L'acide sulfurique concentré et chaud est réduit à l'état d'acide sulfureux. Le fer n'est pas attaqué à froid par l'acide azotique monohydraté et il acquiert même par son contact avec cet agent la faculté de rester intact en présence d'un acide plus étendu qui l'attaquerait sans cela énergiquement; c'est ce que l'on nomme la *passivité* du fer. La passivité cesse dès que l'on touche le métal plongé dans l'acide azotique étendu avec une lame de cuivre. L'acide nitrique très-étendu dissout le fer sans dégagement de gaz en donnant, comme avec le zinc, du nitrate d'ammoniaque et du nitrate ferreux.

L'acide acétique cristallisable, la potasse caustique, l'ammoniaque et le sulfure de potassium rendent aussi le fer passif.

Le fer s'unit directement avec tous les métalloïdes, à l'exception de l'azote. L'oxygène, le soufre et le chlore ont une action particulièrement énergique à chaud.

*Usages.* — Les usages du fer sont si connus et si importants, qu'il est inutile de les rappeler ici en détail. Nos habitations, nos machines et nos outils, nos armes offensives et défensives, nos moyens de transport par terre et par eau, nos appareils scientifiques d'investigation, sont en grande partie fondés sur l'emploi de ce corps précieux par sa masse et ses qualités.

*Analyse.* — L'étincelle éclatant à la surface d'une solution de chlorure de fer donne les raies suivantes : 537,0 ; 532,6 (très-vive) ; 526,7 (très-vive) ; 523,1 (très-vive) ; 519,2 ; 516,8 ; 513,9 ; 495,9 (assez vive) ; 492,3 (assez vive) ; 489,1 ; 440,6 (vive) ; 438,3 (vive).

Les moyens analytiques sont fondés sur l'emploi des réactifs de la voie humide ; il en est de même pour les procédés de dosage.

Le fer se reconnaît facilement lorsque, après l'avoir dissous dans l'acide chlorhydrique, on chauffe la liqueur avec quelques gouttes d'acide nitrique. La solution ainsi préparée donnera avec le cyanure jaune un précipité de bleu de Prusse.

Le fer se dose généralement à l'état de peroxyde anhydre ou par liqueurs titrées (voyez *Composés du fer*). Nous renvoyons également aux carbures et oxydes de fer pour les essais et l'analyse de la fonte, de l'acier et des fers commerciaux, ainsi que pour ceux des minerais de fer.

*Équivalent.* — La détermination de l'équivalent du fer a fait l'objet de nombreuses recherches. En oxydant du fer par l'acide nitrique, en évaporant à sec et en calcinant le résidu, on obtient de l'oxyde ferrique, dont il convient de déduire l'acide silicique correspondant au silicium ; en même temps l'on retranche du poids du fer employé le carbone déterminé directement sur un autre échantillon. Cette méthode avait conduit Berzélius à un nombre trop faible, 27,1. L'erreur provenait de ce qu'on ignorait alors la solubilité de l'acide silicique dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique ; il en résultait que les dosages du silicium étaient défectueux. Svanberg, Norlin et Berzélius lui-même ont trouvé depuis, soit par la méthode précédente appliquée à un fer très-pur (fil de clavecin n° 12), soit par la méthode inverse de réduction de l'oxyde de fer au moyen de l'hydrogène et par la pesée du fer obtenu, le nombre 28, qui est adopté aujourd'hui.

*Modification allotropique du fer.* — Il paraît exister une modification allotropique du fer. On a, en effet, observé que le chlorure double de fer et d'ammonium, ou mieux le sulfate double de fer et d'ammoniaque, soumis à l'électrolyse, fournissent un dépôt cohérent de fer plus

dur et moins dense que le fer ordinaire. Il s'aimante à la manière de l'acier et possède par lui-même la passivité communiquée au fer ordinaire par l'acide azotique fumant. Il est d'autant plus probable que ces modifications dérivent d'une transformation allotropique, qu'on rencontre des faits analogues pour d'autres métaux, tels que le cuivre et le plomb.

### Nickel.

Les principaux minerais de nickel sont : la nickéline ou kupfernickel, arséniure de nickel, [As Ni] $As Ni^2$, que l'on rencontre en filons en Saxe, en Bohême, dans la Hesse ; la pyrite magnétique nickélifère ; l'arséniosulfure de nickel ; la genthite ou silicate hydraté de nickel, $Si O^2 . Ni O . H^2 O$ ; le nickel oxydé ; le nickel carbonaté ; le nickel antimonial ; ainsi qu'un produit secondaire du traitement des minerais de cuivre, le *speiss*.

Le nickel entre dans la préparation de certains alliages assez importants, le packfung, le maillechort, les alliages monétaires de certains pays.

Depuis quelques années on le dépose par procédés galvaniques à la surface d'autres métaux ; la beauté, la solidité et l'inaltérabilité de ces enduits galvaniques leur ont valu un extension rapide et une vogue durable.

Cronstedt en 1751 démontra le premier l'existence d'un métal spécial dans le kupfernickel des mineurs.

Pour isoler le nickel, on grille le minerai à une température relativement basse et à une limite suffisante pour provoquer l'oxydation du cobalt, puis on fond avec du sable et un alcali. Le cobalt se réunit dans la gangue, tandis qu'il se sépare une matte principalement formée de nickel et d'arsenic et conservant très-peu de cobalt, de cuivre et de fer. Cette matte est purifiée par un second grillage semblable au précédent, suivi également d'une fusion. La nouvelle matte est alors grillée à mort, c'est-à-dire oxydée à fond ; la masse qui résulte de cette opération est imprégnée d'acide sulfurique pour convertir les oxydes en sulfates. Après quelque temps de contact, on expulse par la chaleur l'excès d'acide et l'on reprend le résidu par l'eau. La liqueur claire est débarrassée du fer et du cuivre par une addition convenable de carbonate de chaux divisé ; enfin l'oxyde de nickel est précipité par un lait de chaux. Le précipité mélangé à du charbon en poudre est moulé en cubes et calciné dans un creuset. Il reste des cubes de métal aggloméré, un peu spongieux et non fondu, contenant de 73 à 98 pour 100 de nickel. C'est sous cette forme que le nickel est livré au commerce.

Par les traitements par voie sèche on ne peut obtenir qu'un alliage beaucoup plus riche en cuivre.

Pour préparer le nickel pur, on dissout le produit précédent dans l'acide nitrique; la solution est évaporée en contact avec un excès de métal qui précipite le sesquioxyde de fer et la majeure partie du cuivre. On reprend par l'eau et l'on fait passer dans la solution étendue un courant d'hydrogène sulfuré en grand excès, on filtre sans laver et l'on fait bouillir pour concentrer. Le soufre qui se dépose est séparé par filtration. Lorsque la liqueur est suffisamment concentrée, on y ajoute une solution faite à chaud d'acide oxalique pur. La précipitation de l'oxalate de nickel est complète, si l'on a soin de faire bouillir pendant quelques instants. Le sel est lavé, séché et calciné à l'abri de l'air, il reste un métal spongieux que l'on fond à haute température dans un double creuset de chaux (voyez l'appareil de la figure 263, page 589).

D'une manière générale, tous les procédés qui servent à isoler le fer sont applicables aux composés correspondants du nickel : réduction de l'oxyde par l'hydrogène, par le charbon et le gaz carburé, du chlorure par l'hydrogène ; décomposition de l'oxalate par la chaleur, à l'abri de l'air, [$C^2 Ni O^4 . Aq = C^2 O^4 + Ni + Aq$]. La désoxydation est si aisée, qu'il suffit de chauffer l'oxyde au rouge vif, dans des creusets mal fermés et exposés à l'atmosphère réductrice du foyer pour obtenir du nickel métallique.

Par l'électrolyse du sulfate double de nickel et d'ammoniaque pur, on obtient au pôle négatif un dépôt compact, en lames aussi épaisses que l'on veut. Cette réaction n'exige qu'un courant faible; elle est utilisée dans le nickelage.

Le nickel pur est blanc d'argent, très-ductile et très-malléable. Sa ténacité est supérieure à celle du fer; un fil de 1 millimètre de diamètre se rompt sous un effort de 90 kilogrammes. Il est attirable à l'aimant presque autant que le fer et peut acquérir un magnétisme persistant, qu'il perd à 350°.

D'après M. le colonel Goulier, les dépôts galvaniques de nickel ont tantôt une action sensible, tantôt une action nulle sur l'aiguille aimantée ; le maillechort contenant 20 à 30 pour 100 de nickel peut être obtenu complètement inactif, même au contact. Ce fait paraît en contradiction avec la puissance magnétique très-voisine de celle du fer que l'on attribue au nickel.

Densité 8,5 (Debray et Deville), 9,1 (Rammelsberg) pour le nickel réduit par l'hydrogène. Pour le nickel réduit de l'oxalate et fondu sous une gangue vitreuse, Brunner a trouvé une densité de 8,637. Le nickel forgé a donné à Richter une densité de 8,666 et à Turte une densité de 8,932.

Il est plus réfractaire que le fer et un peu moins que le cobalt.

L'étincelle éclatant à la surface d'une solution d'un sel de nickel

donne les raies suivantes : 547,6 (très-vive); 508,1 (vive); 503,6; 501,7; 498,4; 486,7; 471,5 (assez vive); 440,1.

Pour les propriétés chimiques, nous renvoyons aux *Généralités sur les métaux de la troisième section*, page 587.

*Analyse.* — La recherche du nickel repose sur l'emploi des réactifs par voie humide. Les sels de nickel sont verts et donnent avec l'ammoniaque un précipité soluble en bleu dans un excès de réactif. Chauffés sur le charbon avec du carbonate de soude dans la flamme de réduction, ils laissent une masse spongieuse grise, attirable à l'aimant. On dose le nickel sous forme de protoxyde.

*Équivalent.* — Voyez *Cobalt.*

## Cobalt.

Le mot Cobalt dérive probablement de Kobold, le génie des montagnes dans la mythologie germanique. Les minerais de kobold ou cobalt étaient connus depuis longtemps des mineurs; mais ce n'est qu'au seizième siècle que l'on reconnut leurs propriétés colorantes pour les fondants et que l'on commença à les utiliser. Brandt, en 1733, chercha le premier à isoler le métal; Bergman confirma et étendit ses observations en 1780.

*État naturel.* — Le cobalt se rencontre généralement sous forme d'arséniure $[CoAs^2]\,CoAs$ et $[CoAs^3]\,Co^2As^3$, appelé speiss kobalt (Saxe, Sneeberg et Annaberg); d'arséniosulfure ou glanz kobalt $[CoAs^2 . CoS^2]\,CoAs . CoS^2$ (Suède et Norvège : Tunaberg et Skutterud); de cobalt terreux noir, combinaison d'oxydes de cobalt et de manganèse. Dans tous ces minerais, le nickel, le fer et le manganèse sont associés au cobalt et en tiennent plus ou moins la place.

*Préparation.* — On obtient le cobalt métallique pur sous la forme de poudre ou d'éponge par la calcination de l'oxalate à l'abri de l'air, par la réduction de l'oxyde de cobalt ou du chlorure par l'hydrogène. Avec l'hydrogène et l'oxyde, si la température n'est pas trop élevée, le métal se présente sous la forme d'une poudre pyrophorique. Il est assez difficile de séparer complètement le cobalt oxydé du nickel : Claudet a proposé, il y a déjà longtemps (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XXXIII, p. 492), d'utiliser à cet effet l'insolubilité dans l'eau et l'acide chlorhydrique d'un composé ammoniacal de chlorure de cobalt et de chlorhydrate d'ammoniaque, qui se forme par l'action de l'air sur un mélange de sel ammoniac, d'ammoniaque caustique en solution et de chlorure de cobalt. Le sel complexe, renfermant $CoCl^2 . ClAzH^4 . 4AzH^3$, que l'on sépare facilement des métaux étrangers en lavant à l'eau et à l'acide chlorhydrique, est réduit par l'hydrogène. Cette méthode a été

Sharswood (*Chemical Gazette*, p. 225,

*appliquée*, t. V, p. 475) prépare
n d'un mélange de 2 parties d'oxyde
re, dans un creuset brasqué et fermé.
six heures à la température de fusion de
d'une densité égale à 8,43, ayant la cou-
. Pour le purifier et en éliminer le carbone
ent, on le refond avec de l'oxyde de cobalt et
xyde pour 1 partie de borax). La densité s'élève

gieux obtenu par la calcination de l'oxalate, suivie
ment à l'abri de l'air, peut être réuni en un culot par
n double creuset de chaux à une température très-élevée.
anc avec un reflet légèrement rougeâtre, très-malléable et
tile que le nickel, deux fois aussi tenace que le fer. Un fil
illimètre de diamètre supporte un effort maximum de 115 kilo-
mes. Le cobalt est attirable à l'aimant; il se laisse forger sans
xyder sensiblement.

Densité du métal réduit par l'hydrogène, 8,6 à 9,4 (?).

Densité du métal fondu, 8,5 à 8,7.

Les propriétés chimiques du cobalt sont les mêmes que celles du nickel (voyez *Généralités sur les métaux de la troisième section*, p. 387).

Avec l'étincelle éclatant à la surface d'une solution cobaltique, on a les raies suivantes : 548,3; 535,3 (très-vive); 534,0 (très-vive); 527,9; 526,5 (vive); 521,2 (assez vive); 486,8 (vive); 484,0; 453,5; 411,9.

*Analyse.* — Le caractère le plus sensible du cobalt et de ses combinaisons est la coloration bleu intense qu'il communique aux fondants vitreux, perles de borax ou de sel de phosphore (voyez, pour plus de détails, les *Composés du cobalt*).

Le cobalt se dose toujours à l'état métallique, en réduisant par l'hydrogène l'oxyde précipité et calciné; en effet, la composition de cet oxyde n'est pas assez constante pour qu'il puisse servir aux déterminations quantitatives.

*Equivalent.* — En se fondant sur l'analyse et sur la synthèse du chlorure, MM. Dumas, Gibbs, Rothoff, Marignac, Russel et Erdmann ont trouvé pour le cobalt des nombres variant de 29,55 à 29,37, et pour le nickel de 29,51 (Dumas) à 29,10 (Erdmann). On pouvait, d'après ces résultats, admettre l'égalité des équivalents des deux métaux. Plus récemment, M. Sommaruga est arrivé pour le cobalt, par l'analyse du chlorure roséocobaltique de M. *Fremy*, au nombre 29,996, tandis que celle du

sulfate double de potasse et de nickel a fourni pour ce dernier le nombre 29,013. Ces résultats confirment ceux de R. Schneider et tendent à prouver que les équivalents du cobalt et du nickel sont réellement différents. En prenant comme points de départ les métaux purs et en déterminant les poids d'or que précipitent des poids connus de cobalt et de nickel mis en présence d'une solution de chlorure d'or, Winkler a, au contraire, trouvé

$$Co = 29,496, \quad Ni = 29,527.$$

Enfin, Lee, en se fondant sur l'analyse des cobalticyanures de strychnine et de brucine, donne $Co = 29,55$, tandis que les nickélocyanures des mêmes alcaloïdes conduisent à $Ni = 29$.

Il résulte de là que la question de l'égalité des équivalents du cobalt et du nickel n'est pas encore définitivement résolue.

### Uranium.

En 1789, Klaproth découvrit l'uranium dans la *pechblende*, minéral que l'on rencontre en Saxe (Johanngeorgenstadt) et en Bohême (Johachimsthal). Jusqu'en 1840, à la suite de travaux de Richter, Bucholz, Berzélius et Arfvedson, on considérait l'un des oxydes de l'uranium comme le métal lui-même. Cette confusion provenait des propriétés remarquables du protoxyde ou oxydule $[UO]UO$, qui est irréductible par le charbon et par l'hydrogène, s'unit directement à l'oxygène et au chlore, comme le ferait un élément, pour donner des composés $[U^2O^2 . O]U^2O^5$; $[U^3O^3 . O]U^3O^4$; $[U^2O^2 . Cl]U^2O^2Cl$, composés que l'on ramène facilement par les agents réducteurs au protoxyde initial $[UO]UO$. Ces faits importants ont été mis en lumière par M. Peligot, qui parvint, en 1840, à isoler le véritable radical des combinaisons uraniques, l'uranium métallique.

*État naturel.* — L'uranium est un métal relativement rare; son principal minerai est la pechblende uranique; elle se compose essentiellement d'oxyde intermédiaire ou salin $[U^3O^4]U^3O^4 = UO . U^2O^3$, dont la proportion varie de 76 à 80,5 pour 100, et qui se trouve associé à du sulfure de plomb, à de l'arsenic, à de l'antimoine, à du bismuth, à du fer, ainsi qu'à de la silice, à de la chaux et à de la magnésie.

L'uranite d'Autun est un phosphate double de chaux et d'oxyde d'urane,

$$[(PhO^4)^2 3CaO + 2[(PhO^4)^2 . 3U^2O^3] + 24H^2O]$$

ou

$$PhO^5 3CaO + 2(PhO^5 . 3U^2O^3) + 24HO.$$

La chalkolite ou phosphate de cuivre et d'urane pour formule

$$[(PhO^4)^2 3Cu_{''} + 2[(PhO^4)^2 3U^2O^3] + 8H^2O].$$

Par la percée d'une galerie dans une mine du Sneeberg, on a mis à jour les nouveaux minerais d'urane suivants :

Uranosphérite : combinaison d'oxyde d'urane et d'oxyde de bismuth,

$$[2U^2O^3 . Bi^2O^3 . 3H^2O];$$

Walpurgine : arséniate basique de bismuth et d'urane,

$$[5(Bi^2O^3) . As^2O^5 + 3U^2O^3 . As^2O^5 + 10H^2O];$$

Traegérite : arséniate d'urane,

$$[3U^2O^3 . As^2O^5 + 12H^2O];$$

Zeunérite : arséniate de cuivre et d'urane, correspondant à l'uranite;

Uranospinite : arséniate de chaux et d'urane, correspondant à l'uranite.

*Préparation.* — M. Peligot commence par préparer le protochlorure d'uranium par l'action du chlore sec sur un mélange intime de parties égales d'un oxyde quelconque d'uranium et de charbon. Le tube de verre qui contient le mélange doit être peu fusible ; il est placé sur une grille à analyse; le mélange en occupe la moitié et se trouve dans la portion la plus rapprochée de l'appareil qui fournit le chlore. Comme il est presque impossible d'introduire dans ce tube le mélange d'oxyde et de charbon dans un état absolu de siccité, parce que son état de division le rend très-hygroscopique, on le dessèche dans le tube lui-même, qu'on chauffe doucement sous l'influence d'un faible courant de chlore sec. Quand l'eau cesse de se dégager, on élève la température jusqu'au rouge et on accélère le dégagement de chlore; le chlorure d'uranium se produit aussitôt et apparaît sous forme de vapeurs rouges qui se condensent dans le tube, à une petite distance de la portion chauffée, sous la forme d'octaèdres d'une couleur noire ou verte, et doués d'une sorte d'éclat métallique. Ce chlorure, très-avide d'eau, correspond à l'ancien uranium ou protoxyde $UO$, irréductible par le charbon et l'hydrogène, dans lequel $O$ serait remplacé par $Cl^2$; sa composition est représentée par la formule $[UCl^2]UCl$. On l'obtient également en soumettant l'uranium d'Arfvedson $[UO]$ à l'action simultanée du charbon et du chlore au rouge.

Les circonstances de la formation du chlorure précédent plaçant désormais le *métal à côté du magnésium* et des métaux terreux, l'analogie

indiquait la route à suivre pour la préparation du métal : l'uranium se produit, en effet, par la décomposition de son chlorure par le potassium ou le sodium. On procède comme pour la préparation du magnésium : on chauffe, dans un petit creuset de platine, un mélange de deux parties environ de chlorure d'uranium et d'une partie de potassium, après avoir assujetti le couvercle avec un fil de fer.

Sous l'influence d'une chaleur assez faible, produite par une lampe à alcool, la réaction commence brusquement ; le creuset tout entier devient incandescent. Il est prudent de ne pas opérer sur plus de 8 à 10 grammes de mélange et de préserver l'opérateur des projections, en plaçant le petit creuset dans un autre plus grand. La masse est reprise par l'eau, après refroidissement, pour dissoudre le chlorure de potassium ; il se dégage un peu d'hydrogène, et l'uranium reste sous la forme de poudre noire et en partie à l'état aggloméré (Peligot, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), p. 17).

Ce procédé peut être modifié de manière à fournir le métal en globules fondus : Dans un creuset en porcelaine vernissée à l'intérieur, on introduit du sodium en morceaux, du chlorure de potassium et ensuite un mélange bien sec de chlorure d'uranium et de chlorure de potassium. Le creuset est placé dans un creuset de plombagine et recouvert de charbon pour empêcher l'accès de l'oxygène. On chauffe, et lorsque la réaction très-vive qui se développe est terminée, on porte au rouge blanc et l'on maintient cette température pendant environ vingt minutes.

L'addition du chlorure de potassium modère la réaction. Après refroidissement, on trouve une scorie contenant des globules d'uranium fondu.

*Propriétés.* — L'uranium est un métal blanc comme le fer, dur, mais moins que l'acier par lequel il est rayé, un peu malléable. Sa densité est égale à 18,4.

Au contact de l'air, à la température ordinaire, le métal se couvre d'un léger enduit jaune, mais ne s'altère pas profondément. Chaud, il est très-combustible et brûle avec un vif éclat en se convertissant en oxyde noir ($U^2O$), ancien uranium. Lorsqu'il est en poudre, sa combustion a lieu à une température si basse, que quand on chauffe avec précaution un papier sur lequel on a placé quelques parcelles d'uranium, celles-ci brûlent avant que le papier lui-même roussisse. Il ne décompose pas l'eau à la température ordinaire ; il se combine directement et avec incandescence au chlore, au soufre. Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent aisément, avec dégagement d'hydrogène et formation de liqueurs vertes.

De fortes étincelles éclatant à la surface du chlorure donnent les raies

suivantes : 552,7; 549,3; 548,1; 547,9; 547,4; 454,3 (faible); 447,2; 436,2; 434,0.

*Analyse.* — Voyez les *Combinaisons uraniques.*

On dose généralement l'uranium sous la forme d'oxyde intermédiaire

$$[U^2O^4]\ U^3O^4, \text{ vert.}$$

*Équivalent.* — M. Peligot a déterminé l'équivalent de l'uranium en se fondant sur l'analyse de l'oxatate et de l'acétate d'urane (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), XX, p. 329). Ces deux sels sont préférables aux autres composés, à cause de la facilité avec laquelle on les obtient sous la forme de cristaux peu solubles dans l'eau et offrant toutes les garanties de pureté. On établit le rapport qui existe entre le poids du carbone de l'oxalate ou de l'acétate, ce corps étant dosé à l'état d'acide carbonique, et le poids du métal dosé à l'état d'oxyde vert. On a trouvé ainsi

$$U = 60, \quad U = 120.$$

M. Mendelejeff a proposé de doubler le poids atomique de l'uranium, qui deviendrait ainsi 2 . 120 ou 240. Ce métal se rangerait alors, d'après la classification de l'auteur, dans le groupe mendelevien du chrome, du molybdène et du tungstène. En l'absence de données sur la chaleur spécifique du métal et sur la densité de vapeur du chlorure, nous ne voyons pas de raison suffisante pour adopter cette modification.

*Usages.* — Le métal n'a aucune application. L'oxyde d'urane sert dans la fabrication du verre comme matière colorante; l'acétate d'urane est employé dans le dosage volumétrique de l'acide phosphorique.

## Quatrième section. — Cuivre, plomb, mercure.

Les relations qui lient ces trois métaux sont moins complètes et moins générales que celles des sections précédentes. Ils sont directement oxydables; leurs oxydes sont facilement réductibles par le charbon et par l'hydrogène; l'oxyde de mercure l'est même par la chaleur seule. Ils ne décomposent l'eau que *très-lentement* et à une température très-élevée. Le cuivre et le mercure ont deux oxydes salifiables et présentent, par conséquent, deux équivalents de substitution dans les sels. Pour le reste, il n'y a guère de rapprochements à faire. Par certains côtés de leur histoire chimique (isomorphisme des combinaisons), le plomb viendrait se placer près des métaux alcalino-terreux et le cuivre se rattacherait au fer.

### Cuivre.

Le cuivre, ou *cuprum*, a été plus anciennement connu et utilisé que le fer. Son nom dérive de *æs cyprium*, cuivre de l'île de Chypre, localité

qui fournissait ce métal en abondance du temps des Grecs et des Romains.

*État naturel.* — Le cuivre est relativement assez répandu. On le rencontre à l'état natif, sous forme de plaques, d'arborescences, de cristaux octaédriques ou cubiques, en Suède, dans l'Amérique du Nord, au Chili, au Pérou, en Chine, au Japon, etc. La facilité avec laquelle le métal est réduit de ses minerais oxydés explique son existence à l'état de liberté et ses applications, dont l'origine se perd dans les époques préhistoriques. Les principaux minerais sont : l'oxydule [$Cu^2O$] $Cu^2O$ (Oural, Amérique du Sud, Chili, Australie, Cornouailles) ; divers hydrocarbonates, tels que l'azurite bleue, exploitée à Chessy près Lyon, en Sibérie, dans le pays de Cornouailles,

$$[2(CO^3Cu_{''}) + CuO \,.\, H^2O],\quad 2(CO^2CuO) + CuOHO;$$

la malachite ou carbonate vert,

$$[CO^3Cu_{''} + CuOH^2O],\quad Co^2CuO + CuOHO,$$

surtout abondante en Sibérie, au sud du Sénégal et dans l'Amérique du Sud ; divers silicates de cuivre, la chalcosine ou sulfure cuivreux, [$Cu^2S$] $Cu^2S$ ; le cuivre pyriteux ou pyrite de cuivre, qui constitue le minerai le plus abondant,

$$[Cu^2S \,.\, Fe^2S^3],\ Cu^2Fe^2S^5 \quad \text{ou} \quad [CuS \,.\, FeS],\ CuS \,.\, FeS :$$

il est disséminé sous forme de veines dans des gangues métalliques ou terreuses, à Fahlun, Christiania, Freyberg et dans l'Amérique du Sud ; un autre minerai sulfuré contient [$3Cu^2S \,.\, Fe^2S^3$], $3Cu^2S \,.\, Fe^2S^3$ ; les arséniosulfures ou les antimoniosulfures de cuivre associés aux minerais de nickel et de cobalt, cuivre gris.

*Préparation et purification.* — Les méthodes d'extraction du cuivre varient nécessairement avec la nature du minerai. Nous nous bornerons à indiquer sommairement les principes chimiques sur lesquels reposent ces importantes industries métallurgiques.

Les procédés se divisent en deux groupes, suivant qu'ils se rapportent au travail des minerais oxydés ou à celui des minerais sulfurés.

Dans le premier cas, la fusion avec du charbon dans un fourneau a cuve, avec des fondants convenables pour amener la liquéfaction de la gangue, sans perte de cuivre, conduit directement au but et donne du premier coup un cuivre impur, cuivre noir, prêt à subir les opérations du raffinage.

Lorsque au contraire le minerai est de la pyrite, c'est-à-dire un mélange de sulfures de cuivre et de fer avec de la gangue, il est nécessaire de combiner la fusion au fourneau à cuve avec un grillage préalable. Ces deux traitements successifs, grillage et fusion, ne donnent pas géné-

ralement du cuivre noir du premier coup, à moins d'employer des minerais très-riches ; ils doivent être répétés un certain nombre de fois et fournissent des mélanges fondus de sulfure de cuivre et de sulfure de fer, que l'on appelle des *mattes*, de plus en plus riches en cuivre et plus pauvres en fer. A la fin, après un certain nombre de ces traitements, on voit apparaître du cuivre noir et une dernière matte que l'on reprend à nouveau. Voici, en effet, ce qui se passe. Le premier grillage et ceux qui lui succèdent ne peuvent et ne doivent même pas amener tout le sulfure de cuivre et celui de fer à l'état d'oxydes. On grille de manière à convertir une partie seulement des sulfures en oxydes. Le mélange complexe renfermant de la gangue, de l'oxyde de cuivre, de l'oxyde de fer, ainsi que des sulfures de fer et de cuivre, est fondu dans un fourneau à cuve ou dans un four à réverbère, avec addition de scories et d'autres fondants, si le minerai ne renferme pas par lui-même une proportion convenable de silicates. Le cuivre ayant plus d'affinité pour le soufre que le fer et, inversement, celui-ci ayant plus de tendance à s'unir à l'oxygène que le cuivre, surtout en présence de l'acide silicique, l'oxyde de cuivre formé pendant le grillage réagit à haute température sur le sulfure de fer ; on obtient du sulfure de cuivre régénéré qui s'ajoute à celui qui était resté inaltéré et une portion correspondante de fer est convertie en oxyde qui passe dans les scories à l'état de silicate ferreux :

$$[FeO . 3SiO^2] ; FeO . 3SiO^2.$$

Le sulfure de fer réagit même sur le silicate de cuivre qui aurait pu se former au début ; il en résulte que les scories ne contiennent que très-peu de cuivre.

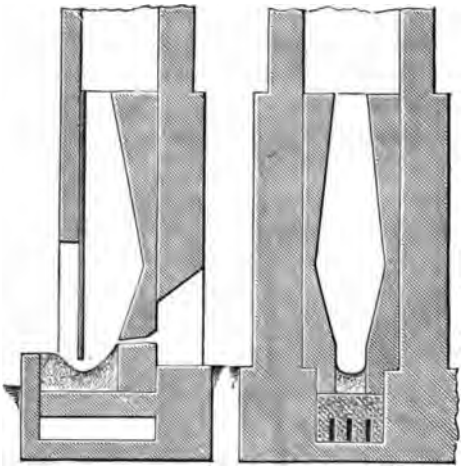


Fig. 268. — Cuivre (préparation). Demi haut fourneau.

En répétant le grillage et la fusion avec des scories siliceuses, on finit par faire passer la majeure partie du fer dans les laitiers, et la réduction de la dernière matte grillée fournit du cuivre métallique.

La figure 268 donne une idée des appareils dans lesquels s'opère la fusion des mattes.

La méthode galloise ou anglaise, par laquelle on traite des pyrites

cuivreuses contenant une forte proportion de sulfure de fer et de 3 à 15 pour 100 de cuivre, avec gangues quartzeuses et terreuses, ainsi que des pyrites dont la teneur atteint 15 à 25 pour 100, comprend les opérations suivantes : 1° grillage des minerais pauvres ; 2° fonte pour matte bronze des minerais grillés et des minerais sulfurés contenant 25 à 45 pour 100 de cuivre : 3° grillage de la matte bronze ; 4° fonte pour matte blanche des mattes grillées et des minerais oxydés riches en gangue quartzeuse ; 5° rôtissage de la matte blanche.

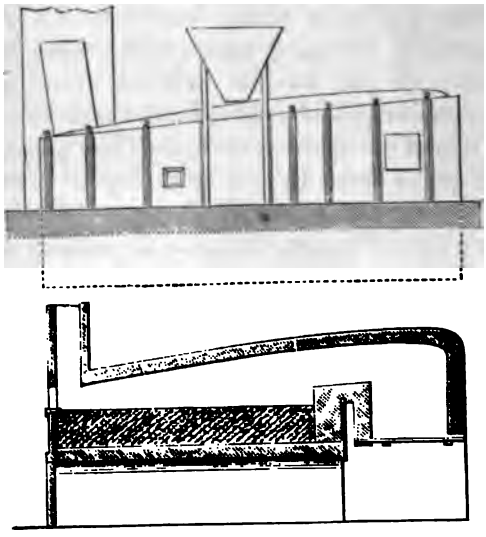


Fig. 269. — Cuivre (préparation). — Four de fusion.

Ces opérations se font dans les fours des figures 269 et 270.

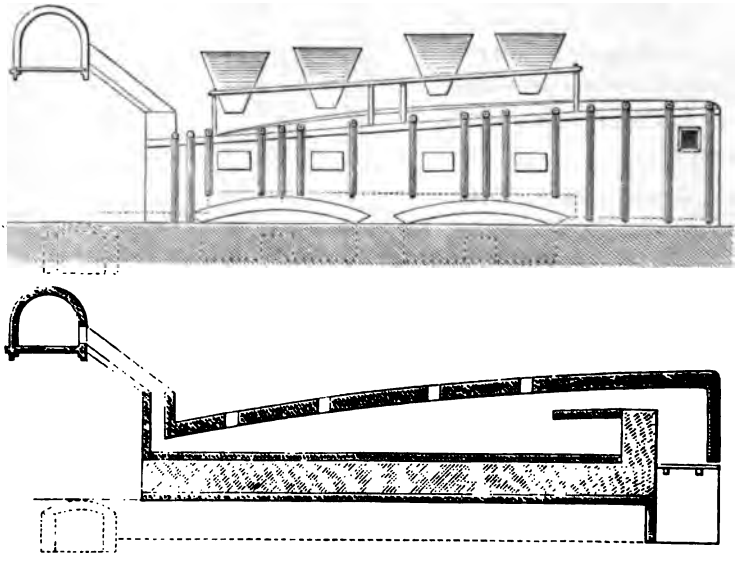


Fig. 270. — Cuivre (préparation). — Four de grillage.

A Fahlun, en Suède, le minerai principal est de la pyrite cuivreuse intimement mélangée à de la pyrite de fer et accompagnée d'une gangue

quartzeuse. Les minerais pyriteux sont grillés, mêlés ensuite dans la proportion de 2 parties à 1 partie des minerais quartzeux : on ajoute 10 à 30 pour 100 de scories d'une fonte précédente et l'on fond dans un fourneau à cuve de 3 mètres de hauteur. La matte obtenue contient de 8 à 12 pour 100 de cuivre ; elle est soumise à quatre grillages successifs qui enlèvent presque tout le soufre et laissent des oxydes que l'on fond alors dans les mêmes fourneaux à cuves, avec addition de quartz, de minerais oxydés quartzeux et de minerais sulfurés quartzeux préalablement grillés. Cette fonte donne du cuivre noir, un peu de matte cuivreuse et des scories constituées en grande partie par du silicate ferreux [$2FeO.3SiO^2$], $2FeO.3SiO^2$.

*Raffinage.* — Le cuivre noir obtenu dans les opérations précédentes contient encore du soufre et du fer, ainsi qu'un peu de plomb, d'antimoine, de zinc et de nickel ; il peut également renfermer de l'argent en proportions assez grandes pour qu'il y ait intérêt à éliminer et à extraire ce métal précieux. La séparation de l'argent s'opère sur le cuivre noir ou sur les dernières mattes ; dans le premier cas on procède par liquation : le cuivre noir est fondu avec du plomb dans le rapport de 3 parties de cuivre pour 10 à 12 de plomb ; l'alliage fondu est coulé en galettes ou disques dans des moules en fonte et refroidi brusquement pour éviter la séparation des deux métaux. Ces disques, placés obliquement sur leur tranche, sont réchauffés lentement ; dans ces conditions, le plomb se sépare et s'écoule, entraînant tout l'argent, et il reste un squelette de cuivre un peu plombeux que l'on raffine comme le cuivre noir non argentifère.

L'élimination des métaux étrangers et des dernières traces de soufre est réalisée par la fusion du cuivre noir dans une atmosphère oxydante et en présence de scories siliceuses aptes à déterminer la fusion et l'élimination des oxydes formés. Elle a lieu dans un petit foyer hémisphérique de $0^m,40$ de diamètre avec fond garni intérieurement d'une brasque de charbon et d'argile. Une tuyère légèrement inclinée amène le vent à la surface du bain métallique fondu pour provoquer l'oxydation des corps étrangers. Lorsque le travail est amené à bonne fin, on enlève les charbons et les scories et l'on coagule la surface en y jetant un peu d'eau ; la croûte de métal solidifié est enlevée avec un ringard, puis on refroidit de nouveau. Ces espèces de peaux métalliques rugueuses portent le nom de *rosettes* (fig. 271).

Le cuivre rosette n'est pas aussi malléable que le cuivre du commerce ; ce défaut provient de la présence d'une certaine proportion d'oxydule de cuivre disséminé dans la masse. Pour lui donner toutes ses qualités, il est indispensable de le maintenir fondu sous une couche de menus fragments de charbon de bois, pour amener la réduction de l'oxydule. La fusion

au contact du charbon, si elle était prolongée trop longtemps, amènerait un autre inconvénient : le cuivre, en s'unissant à du carbone, perdrait de nouveau une partie de la malléabilité qu'il a acquise. Il y a donc là un point délicat, un moment favorable à saisir pour atteindre la limite exacte d'affinage.

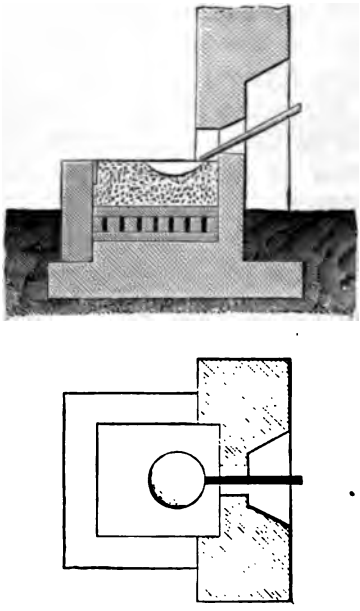


Fig. 271. — Cuivre (préparation). Affinage du petit foyer.

Les minerais de cuivre contenant peu d'arsenic, les scories riches, les minerais oxydés ou pyriteux à gangue de pyrite ou d'oxyde de fer peuvent être amenés par une seule fusion en présence du fer à l'état de scories pauvres et de cuivre assez pur pour être livré au commerce (Procédé Rivot et Phillips).

Le cuivre du commerce contient encore des traces des métaux étrangers qui l'accompagnent dans sa mine, fer, étain, antimoine, plomb, argent. Pour préparer le métal chimiquement pur, on précipite par des lames de fer décapées, ou mieux par un courant électrique avec des électrodes en platine, une solution de sulfate de cuivre pur. Le cuivre séparé est bien lavé, séché et fondu au rouge vif avec du borax et un peu d'oxyde de cuivre. On peut aussi réduire l'oxyde de cuivre pur par l'hydrogène et fondre le métal.

On obtient un cuivre très-divisé : en décomposant par la chaleur de l'acétate de cuivre, à l'abri de l'air; en reduisant par l'hydrogène de l'oxyde pulvérulent à une température aussi modérée que possible ; en traitant l'oxydule rouge de cuivre réduit en poudre fine par une solution froide et étendue d'acide azotique pur (à 10 pour 100) ; il se dissout de l'oxyde cuivrique et il reste du cuivre pur, inattaquable à froid par l'acide azotique étendu. On peut aussi verser une solution d'hydrosulfite de soude en excès dans une solution de sulfate de cuivre ammoniacal ; le cuivre se sépare dans un grand état de division, mais il contient du soufre. L'acide phosphoreux réduit également à chaud les solutions d'acétate de cuivre et précipite du cuivre en fines écailles.

*Propriétés.* — Le cuivre est un métal rouge-jaunâtre clair, doué d'une odeur particulière, qui devient sensible surtout par le frottement. Il fond à 1090° (Daniell), 1173° (Plattner), 1150° (Debray), 1050° (*Agenda du Chimiste*) ; ce qu'il y a de certain, c'est que sa fusibilité est comprise

entre celle de l'argent et celle de l'or, 1000 à 1200. Au rouge blanc, il émet des vapeurs sensibles et se volatilise rapidement sous l'influence de la chaleur du chalumeau oxyhydrique. Le cuivre qui a été maintenu quelque temps en fusion au contact de l'air se gonfle au moment de sa solidification et devient poreux. On a attribué cet effet à l'absorption par le métal liquide d'une certaine quantité d'oxygène qui se dégagerait au moment du passage à l'état solide. L'affinité du cuivre pour l'oxygène, qui forme avec lui un oxyde stable à température élevée, ne permet pas de maintenir cette explication. Il est plus probable que le métal fondu à l'air se charge à la surface d'une certaine dose d'oxydule, avec lequel il peut donner, comme on sait, une masse homogène; au moment de la coulée, ces couches oxydées sont mélangées avec d'autres couches pouvant contenir soit un peu de soufre ou de carbone, ou encore de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone[1]. La réaction de l'oxydule sur ces principes combustibles, aptes à fournir des gaz ou des vapeurs par leur combustion, se poursuivant encore quelques instants après la solidification des couches superficielles, il en résulterait le phénomène du gonflement, si souvent observé, et qui s'oppose à l'emploi du cuivre comme métal propre au coulage.

On évite cet inconvénient en ajoutant au cuivre 1 pour 100 au plus de zinc ou d'étain. Le cuivre se ramollit avant de fondre et peut se souder à lui-même par martelage.

La cassure du cuivre est grenue, cristalline. On peut l'obtenir en cristaux appartenant au système régulier, cubes ou octaèdres : par dépôts galvaniques; en précipitant lentement le cuivre d'une solution de sulfate au moyen d'un bâton de phosphore; ou encore par voie de fusion et de refroidissement incomplet et retardé.

La densité varie suivant la nature et le mode d'obtention.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre galvanoplastique | | 8,914 | Marchand et Scheerer. |
| — cristallisé | | 8,940 | |
| — fondu | | 8,921 | |
| — comprimé | | 8,931 | |
| — étiré et non recuit | 8,959 à | 8,949 | |
| — étiré et recuit | | 8,950 | |
| — laminé mince | | 8,952 | |
| — fondu sous une couche vitreuse | 7,720 à | 8,762 | |

Sous l'influence de la chaleur, le cuivre se dilate plus que l'or, le bismuth, le fer; moins que le plomb, le zinc, l'aluminium, l'argent, l'étain et le cadmium.

Dilatation de 0° à 100° : { Cuivre fondu, 0,001879,
— battu, 0,001769.

1. Les expériences de Caron ont démontré l'absorption de ces deux gaz par le cuivre en fusion.

Chaleur spécifique entre 0° et 100°, 0,0949 (Regnault).

Conductibilité calorifique, 888, celle de l'or étant 1000 et celle de l'argent 973.

Conductibilité électrique, 93,08 à 18°,09, celle de l'argent étant 100.

Le cuivre est un métal éminemment ductile et malléable; il se place après l'or, l'argent et l'aluminium pour la malléabilité, après ces métaux, le fer et le platine pour la ductilité.

Un fil de 1 millimètre carré de section supporte un effort de 34k,400 avant de se rompre; il vient donc se ranger immédiatement après le cobalt, le nickel et le fer pour la ténacité.

A l'air humide, le cuivre se recouvre d'une couche mince et verdâtre d'hydrocarbonate de cuivre, qui ne gagne pas en profondeur. Dans l'air sec, à la température ordinaire, il se conserve bien. Sous l'influence d'acides même faibles, il absorbe l'oxygène de l'air et se change en sous-sels. Il est donc dangereux d'abandonner au contact de l'air des vases de cuivre contenant des matières alimentaires qui peuvent être acides ou qui renferment du sel marin : la présence du chlorure de sodium suffit pour déterminer l'oxydation et l'attaque lente du métal, sous l'influence de l'oxygène de l'air ou de l'oxygène dissous. L'ammoniaque caustique provoque aussi très-rapidement l'absorption de l'oxygène par le cuivre; celle-ci est encore plus rapide si l'on emploie de l'ammoniaque liquide saturée d'un sel ammoniacal. Dans cette réaction, la moitié de l'oxygène se porte sur le cuivre et l'autre moitié convertit l'ammoniaque en azotite; l'oxyde de cuivre engendré s'unit à de l'ammoniaque sous forme d'oxyde de cuivre ammoniacal; la liqueur ainsi obtenue a la propriété de dissoudre la cellulose (réactif de Schweizer).

A une température voisine du rouge, le cuivre s'unit facilement à l'oxygène et fournit soit de l'oxydule [$Cu^2O$], $Cu^2O$, soit du protoxyde noir [$CuO$], $CuO$, suivant qu'il y a ou non un excès d'oxygène. Les autres métalloïdes, à l'exception de l'azote, de l'hydrogène et du carbone, s'unissent directement au cuivre.

Le cuivre, si oxydable à chaud ou à froid en présence d'un acide même faible ou de l'ammoniaque, ne décompose cependant pas l'eau; tout au moins cette décomposition est-elle très-lente et exige-t-elle une température très-élevée. Dans ces conditions on peut admettre que l'eau est dissociée par la chaleur, et que c'est l'oxygène mis en liberté qui se fixe sur le métal. Les acides étendus non oxydants sont sans action sur lui à l'abri de l'air.

L'acide azotique le dissout avec dégagement de bioxyde d'azote contenant un peu de protoxyde (10 à 15 pour 100); l'acide chlorhydrique concentré et chaud l'attaque en dégageant de l'hydrogène et en donnant du sous-chlorure de cuivre [$Cu^2Cl^2$], $Cu^2Cl$; l'acide sulfurique concen-

tré et chaud le dissout avec dégagement d'acide sulfureux et formation de sulfate de cuivre :

$$[\text{Cu} + 2\text{SO}^4\text{H}^2 = \text{SO}^2 + 2\text{H}^2\text{O} + \text{SO}^4\text{Cu}],$$
$$\text{Cu} + 2\text{SO}^3\text{HO} = \text{SO}^2 + 2\text{HO} + \text{SO}^3\text{CuO}.$$

L'hydrogène sulfuré noircit le métal en présence de l'humidité ; il se forme du sulfure de cuivre.

*Usages.* — Le cuivre en feuilles sert à fabriquer une foule d'ustensiles de ménage et des chaudières pour l'industrie ; il entre dans la composition des alliages connus sous les noms de bronzes, de laitons, etc. On l'emploie en galvanoplastie et pour la fabrication de composés divers.

*Analyse.* — L'étincelle d'une bouteille de Leyde éclatant entre deux boutons en cuivre donne les raies suivantes : 638,0 ; 578,1 ; 570,0 (assez vive) ; 529,2 ; 521,7 (très-vive) ; 515,3 (vive) ; 510,5 (assez vive) ; 465,1 (assez vive).

L'étincelle dans les solutions salines donne surtout 521,7 (très-vive) ; 510,5 (vive).

Le chlorure de cuivre dans le gaz donne de belles bandes bleues à double dégradation vers la gauche, avec 550,6 (très-vive) ; 543,9 (assez vive) ; 538,5 (vive) ; 526,0 (diffuse).

Le cuivre métallique se reconnaît à sa couleur et à ses propriétés physiques ; dissous dans l'acide nitrique, il donne une liqueur bleue qui devient d'un bleu intense avec un excès d'ammoniaque caustique (réaction très-sensible). (Voyez *Composés du cuivre.*)

On dose généralement le cuivre à l'état d'oxyde.

*Équivalent.* — Berzélius ainsi qu'Erdmann et Marchand ont établi l'équivalent du cuivre en déterminant la perte qu'éprouve l'oxyde noir réduit par l'hydrogène. Le premier avait trouvé Cu = 31,65 ; les seconds Cu = 31,72. Gmelin donne 32,0. On adopte généralement 31,75 pour l'équivalent Cu et 63,5 pour le poids atomique Cu.

*Modifications allotropiques.* — Les faits suivants établissent l'existence d'au moins deux états allotropiques du cuivre.

Lorsqu'on électrolyse des solutions étendues, à 10 pour 100 environ, d'acétate neutre de cuivre ou d'acétate légèrement basique, tel qu'on l'obtient en faisant bouillir quelque temps la solution aqueuse d'acétate neutre, en prenant comme électrode positive une lame de cuivre, et comme électrode négative une lame de platine, on peut obtenir des dépôts de cuivre qui se présentent sous la forme de plaques cassantes et faciles à réduire en poudre dans un mortier d'agate. La lame de platine est placée parallèlement à la lame de cuivre, à une distance de 3 à 4 centimètres, et ses dimensions superficielles doivent être un peu inférieures à celles de l'électrode positive qui la déborde de tous côtés en

projection. Si la durée de l'expérience est prolongée pendant douze à vingt-quatre heures, et si la lame négative n'est pas trop large, ses bords se chargent d'arborescences dirigées vers le pôle positif et implantées perpendiculairement au plan de la lame; elles sont pourvues de plusieurs branches contournées, cassantes et composées de granulations; leur longueur peut atteindre plusieurs centimètres; mais au moindre choc elles se brisent et tombent au fond du bain.

Le cuivre ainsi déposé offre une teinte plus pâle que celle du cuivre ordinaire et qui rappelle celle de certains bronzes. Si la lame négative est plus large que la lame positive, le dépôt modifié se trouve en face de cette dernière, tandis que les parties qui débordent sont couvertes de cuivre ordinaire, tranchant par sa couleur sur celle du dépôt central qu'il encadre. La densité du cuivre modifié est certainement plus faible que celle du cuivre ordinaire, 8,0 à 8,2; elle n'a pu être déterminée avec précision, à cause de la difficulté que l'on éprouve pour obtenir la modification absolument pure et exempte d'oxyde de cuivre et de cuivre ordinaire. La couleur, la densité et le défaut de malléabilité ne sont pas les seuls caractères différentiels. Les propriétés chimiques sont également distinctes et, parmi celles-ci, l'oxydabilité à froid, au contact de l'oxygène libre, gazeux ou dissous, constitue une réaction très-caractéristique. Il suffit d'exposer au contact de l'air des plaques récemment sorties du bain, lavées et encore humides, pour les voir se couvrir en quelques minutes d'une couche mince d'oxyde cuivrique qui leur donne une teinte bleu d'indigo foncé magnifique. Une immersion de quelques secondes dans l'eau aérée chaude produit le même effet. Une solution froide d'acétate de cuivre oxyde également instantanément la surface des dépôts; il résulterait de là que les bains employés doivent oxyder le cuivre à mesure qu'il se dépose. Ceci est vrai en partie, et l'on trouve toujours plus ou moins d'oxyde dans les plaques, surtout avec un bain fraîchement préparé; mais au bout d'un certain temps le bain d'acétate perd à peu près complètement ses propriétés oxydantes, qui ne sont peut-être dues qu'à de l'oxygène dissous, dont l'action serait activée par la présence du sel.

Une autre propriété saillante est la manière dont il se comporte à froid avec l'acide azotique pur et étendu à 10 pour 100 environ. Ce réactif n'agit que lentement et très-faiblement sur le cuivre ordinaire, en dégageant surtout du bioxyde d'azote, tandis que le cuivre électrolytique est immédiatement attaqué et dissous, avec un dégagement régulier de *protoxyde d'azote*, presque exempt de bioxyde. Le métal prend en même temps une coloration noir-brun superficielle, qui est probablement due à la formation d'un oxyde particulier.

Le cuivre allotropique chauffé à 100° pendant 24 heures ou à 150°

pendant 12 heures dans un tube scellé, avec de l'eau seule ou avec de l'eau acidulée par de l'acide acétique, se convertit en cuivre ordinaire, soluble dans l'acide azotique avec formation de bioxyde d'azote. Nous avons dit plus haut que le cuivre divisé, qui reste comme résidu lorsqu'on traite à froid de l'oxydule par l'acide azotique à 10 pour 100, est inattaquable par ce réactif.

Il existe donc : 1° une variété de cuivre insoluble à froid dans l'acide nitrique à 10 pour 100; 2° une variété soluble et donnant du protoxyde d'azote; 3° le cuivre ordinaire, attaquable et donnant surtout du bioxyde d'azote (Schützenberger, *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, (3), t. V, p. 539). Dans certains cas, l'auteur a pu observer la transformation brusque du cuivre allotropique en cuivre ordinaire; le changement s'est effectué avec dégagement de chaleur très-sensible.

Les teintes irisées et très-intenses que prend le métal en s'oxydant à l'air trouveront peut-être un jour quelque application. On peut réaliser cette irisation instantanément : Sur une lame polie, en argent, en platine, en ferblanc ou même en cuivre, on verse une couche mince de la solution d'acétate de cuivre, puis on y applique pendant deux ou trois secondes une lame de zinc décapé. Partout où les deux métaux sont en contact, il se dépose du cuivre oxydable, qui se recouvre presque aussitôt d'une pellicule irisée par les plus riches nuances, depuis le bleu indigo foncé jusqu'au rouge et au jaune.

## Mercure.

Le mercure, *hydrargyrum* ou vif-argent, était connu des anciens; il se rencontre, en effet, à l'état natif, et sa fluidité à la température ordinaire a dû dès l'abord fixer l'attention sur lui. Quoique peu abondant et peu répandu à la surface du globe, il n'appartient néanmoins pas à la catégorie des métaux rares.

On le rencontre, à l'état natif, sous forme de sulfure ou de cinabre, qui constitue son principal minerai; plus rarement sous forme d'amalgame d'argent, de sous-chlorure, de séléniure.

Les lieux d'exploitation les plus importants en Europe sont : Almaden (Espagne), Idria (Illyrie), Horzowiz en Bohême, Landsberg en Bavière rhénane. Le Pérou, la Chine, la Californie, fournissent également du mercure en quantités notables.

*Extraction.* — Le mercure natif peut être livré au commerce après une purification mécanique, consistant à le faire passer à travers les pores d'une peau chamoisée, sous l'influence d'une forte pression.

L'extraction du métal contenu dans le cinabre ou dans les minerais

plus ou moins riches en sulfure de mercure est très-simple en principe. Le grillage convertit le sulfure en acide sulfureux gazeux et en vapeurs de mercure :

$$[SHg + \theta^2 = S\theta^2 + Hg],$$
$$SHg + O^2 = SO^2 + Hg.$$

Le métal n'est pas, en effet, susceptible de fixer l'oxygène dans les conditions de température élevée où s'opère le grillage. La seule difficulté que l'on rencontre réside donc dans la nécessité de condenser aussi complètement que possible les vapeurs mercurielles.

On a aussi soumis le minerai à une distillation dans des cornues en grès, après l'avoir mélangé à de la chaux ou à du fer divisé plus ou moins oxydé (battitures) ; mais ce mode de traitement est moins avantageux que le premier et fournit des rendements médiocres.

Sans nous arrêter à la description des appareils anciennement employés à Almaden et à Idria pour la condensation du mercure, et dont les dessins se trouvent reproduits dans la plupart des traités de chimie, nous nous contenterons de donner une idée sommaire de quelques-unes des dispositions servant aujourd'hui au traitement des minerais riches ou des minerais pauvres.

Le grillage s'effectue tantôt dans des fours à cuve cylindriques, munis d'une grille à la partie inférieure et qui fonctionnent d'une manière continue, se chargeant par la partie supérieure, tantôt sur la sole de fours à réverbère. Ces derniers servent surtout aux minerais en poudre qui obstrueraient les fourneaux à cuve, ainsi qu'aux minerais pauvres, ne contenant que 0,75 à 1,5 pour 100 de mercure.

La condensation des vapeurs mercurielles est effectuée par la circulation des gaz provenant du grillage à travers des chambres successives disposées en chicane, ou bien encore à travers des tubes allongés, en fonte ou en bois, refroidis extérieurement ; les deux procédés sont souvent combinés. Dans certaines usines on ajoute à ces moyens de condensation l'action d'une pluie d'eau froide tombant d'une manière continue dans l'une des chambres où circulent les vapeurs.

La figure 272 représente la coupe d'un fourneau à grillage muni de ses tubes et de ses chambres de condensation, tel qu'il est employé à Valatta en Vénétie. A est un fourneau à cuve de 10 mètres de hauteur environ, que l'on charge avec un mélange de 64 pour 100 de minerai en morceaux, de 25 pour 100 de menus fragments lavés et de 11 pour 100 de poussière de mine agglomérée et façonnée en briquettes au moyen d'une solution concentrée de sulfate de fer. Les vapeurs traversent successivement les chambres à condensation B, C, les tubes en bois D, les chambres E, F, G, les tubes en bois H, les chambres I, K, et descendent

à la cheminée par des tubes verticaux. Le dernier tube est muni d'une trompe à eau alimentée par le caniveau J. La trompe détermine le tirage dans le haut fourneau et l'écoulement des vapeurs à travers l'appareil réfrigérant ; la chute d'eau liquéfie les dernières traces de mer-

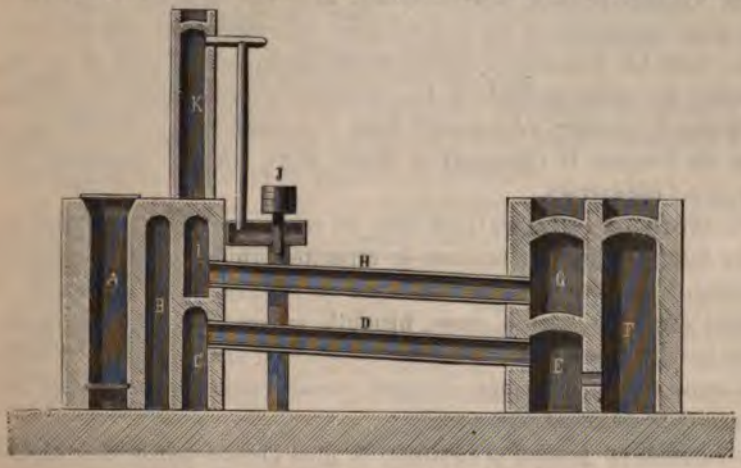



Fig. 272. — Fourneau à grillage pour la préparation du mercure.

cure. Deux fourneaux semblables, accouplés, permettent de griller en 24 heures 20 tonnes de minerai, avec 2 pour 100 de combustible et sans inconvénient pour la santé des ouvriers. La richesse du minerai peut s'abaisser à 0,2 pour 100 de mercure.

Les fours à réverbère d'Alberti, qui fonctionnent à Idria pour le

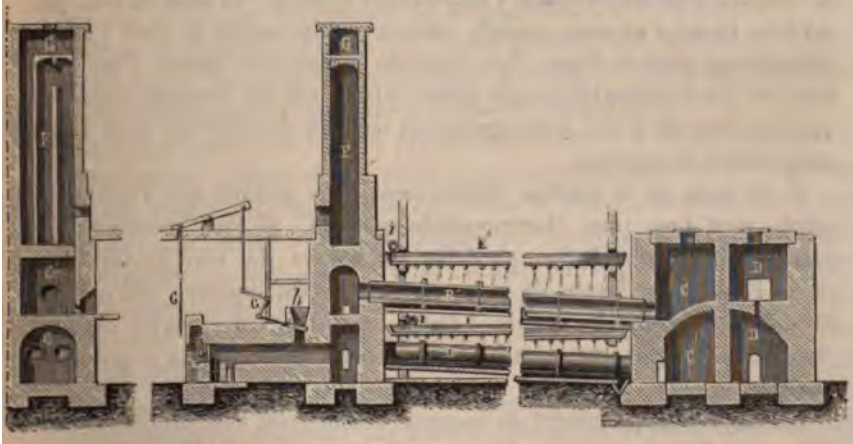


Fig. 273. — Four à reverbère pour le traitement des minerais de mercure, à Idria.

traitement des minerais fins contenant de 0,5 à 1,5 pour 100 de mercure, se composent *(fig. 273)* : d'une sole plate en briques minces ;

d'un orifice *h* qui s'ouvre et se ferme à volonté au moyen des leviers G pour l'introduction du minerai ; celui-ci tombe d'abord à la partie postérieure, la moins chaude du four, et est ramené progressivement en avant et enfin jeté dans l'espace qui sépare la sole du foyer.

Les vapeurs passent successivement dans une chambre à condensation, dans les tuyaux en fonte B refroidis extérieurement par une pluie d'eau, dans les chambres à condensation superposées C et D, de là dans les tubes de retour en fonte B, les chambres à condensation, la colonne à chicane F, et enfin s'échappent dans l'atmosphère par l'orifice supérieur de l'espace G (Muspratt et Bruno Kerl, *Chimie appliquée aux arts et à l'industrie*).

*Purification.* — Tel qu'il est livré au commerce, dans des bouteilles en fer forgé de 25 litres environ de capacité, fermées par un bouchon en fer vissé, le mercure est rarement pur et renferme plus ou moins de métaux étrangers, plomb, étain, bismuth, cuivre. Son degré de pureté influe beaucoup sur le brillant et la forme de sa surface, qui est d'autant plus terne et plus déprimée, d'autant moins relevée en ménisque convexe, que le corps est plus souillé.

La distillation permet d'éliminer la plus grande partie des métaux étrangers, sans cependant fournir un produit absolument pur, une petite quantité de bismuth et d'étain se trouvant entraînée. Elle s'effectue soit dans une petite cornue en verre à panse large et courte, contenant de la tournure de fer et pouvant recevoir 500 grammes de métal ; le col pénètre dans un ballon incliné à moitié rempli d'eau, et son extrémité vient affleurer le niveau du liquide ; ou bien on prolonge le col de la cornue, légèrement coudé à angle obtus et dirigé de haut en bas, par un tube formé d'un tissu mouillé enroulé sur lui-même et dont l'extrémité plonge dans de l'eau. Une bouteille à mercure munie d'un tube vissé en fer et recourbé à angle obtus, placée sur un fourneau dans une position inclinée à 45°, peut également servir à distiller de plus fortes proportions de mercure.

Il est facile de le purifier entièrement. Les métaux qui l'accompagnent sont tous plus électropositifs que lui. Si l'on provoque par conséquent sa dissolution partielle au moyen de réactifs liquides, et si l'on agite l'excès de mercure avec cette liqueur, les métaux étrangers, tels que le plomb, l'étain, le cuivre, entreront en dissolution en précipitant une quantité équivalente du mercure de la première solution.

En agitant fréquemment du mercure commercial avec de l'acide azotique étendu, ou, ce qui revient au même, avec une solution d'azotate mercureux et en laissant les deux corps en contact prolongé, on atteint parfaitement le but proposé. L'acide sulfurique concentré, une solution

sublimé corrosif ou de perchlorure de fer peuvent également être employés.

Dans les laboratoires on conserve souvent le mercure sous une couche d'acide sulfurique monohydraté, ou de nitrate mercureux délayé, dans des flacons à tubulure latérale inférieure et munie d'un robinet d'écoulement en fer. On a ainsi une fontaine de mercure pur et propre, n'adhérant pas aux parois des vases, à surface nette et brillante et dont les gouttes se réunissent en globules bien arrondis.

*Propriétés.* — Liquide à la température ordinaire, le mercure possède à un haut degré l'éclat métallique ; il est blanc ; comparée à celle de l'argent, sa teinte paraît légèrement bleuâtre.

Il se solidifie vers — 40°, en cristallisant en octaèdres groupés en dendrites ou en aiguilles allongées à surface cannelée.

Rien n'est plus facile que de réaliser cette expérience en se servant du frigorifère de M. Vincent (page 37). On immerge dans de l'alcool refroidi à — 50° par l'évaporation du chlorure de méthyle, ou dans le chlorure lui-même versé dans un vase ouvert, des tubes plats remplis de mercure. Si l'on n'attend pas la solidification complète et si, comme pour le soufre, on décante le liquide qui baigne les cristaux, on met à nu de très-beaux échantillons de mercure cristallisé. Le mercure solide se laisse couper au couteau et marteler comme le plomb. Le métal se contracte en se congelant et sa densité s'élève à 14,391.

Densité du mercure liquide à 0° : 13,5959 (Regnault).

Point d'ébullition, 350° du thermomètre à air, correspondant à 360° du thermomètre à mercure.

Sa vapeur est incolore, d'une densité égale à 6,976 (Dumas). La tension de vapeur du mercure est très-sensible à des températures inférieures au point d'ébullition ; la vapeur d'eau à 100°, formée au contact de ce métal, en entraîne des quantités notables (voyez, p. 111, les tensions de la vapeur de mercure à diverses températures).

Faraday avait étudié, il y a près de cinquante ans, la formation et la diffusion des vapeurs mercurielles à basses températures. Il employait comme réactif une feuille d'or suspendue à diverses hauteurs au-dessus du mercure ; celle-ci devait blanchir par amalgamation ou conserver sa couleur, suivant qu'il y avait ou non émission de vapeurs. Après deux expériences, l'une positive, l'autre négative, il fut amené à conclure : 1° que la vaporisation du mercure n'est pas continue et cesse absolument à la limite inférieure de — 7° ; 2° que pour des températures supérieures à cette limite les vapeurs émises, contrairement à la loi générale de diffusion des fluides élastiques, forment au-dessus du liquide générateur une couche de très-faible épaisseur, laquelle atteindrait à peine quelques centimètres à la température ordinaire.

M. Merget a repris cette question (*Annales de Chimie et de Physique*, (4), t. XXV, p. 121). En se servant de papiers réactifs beaucoup plus sensibles que la feuille d'or, il a constaté : 1° que la vaporisation du mercure est un phénomène continu, qui n'est même pas interrompu par la solidification de ce métal ; 2° que les vapeurs émises possèdent un pouvoir diffusif considérable, ne paraissant pas s'écarter de l'ordre de grandeur que lui assigne la théorie dynamique des gaz. On peut employer un papier imprégné d'une solution d'azotate d'argent ammoniacal, qui est d'une sensibilité extrême et qui se colore en gris et enfin en noir sous l'influence des vapeurs mercurielles. Le nitrate d'argent ammoniacal s'altérant spontanément sous l'influence de la lumière, il est préférable, dans les expériences de longue durée et faites en plein jour, de se servir de papiers au chlorure de palladium ou au chlorure de platine : ils sont à peu près inaltérables, soit photochimiquement, soit spontanément.

M. Merget a utilisé la diffusibilité des vapeurs mercurielles et leur action sur les solutions métalliques pour réaliser des empreintes indélébiles de photographies ou d'autres objets délicats qui se laissent inégalement traverser. En étudiant l'air des salles où l'on étame les glaces, notamment dans un grand atelier spacieux et largement ventilé, il trouva que du plancher au plafond l'atmosphère était saturée de vapeurs mercurielles ; la peau, les vêtements des ouvriers qui y séjournent quatre heures par jour étaient fortement imprégnés de mercure condensé. Ainsi l'étude des questions qui se rattachent à l'action des mercuriaux sur l'économie sera facilitée par l'emploi de ces réactifs.

| | | |
|---|---|---|
| Coefficient de dilatation cubique | à 0°. . . | 0,00017905 |
| — — | à 100°. . | 0,00018305 |
| — — | moyen. . | 0,00018153 (Regnault). |

Le mercure peut être amené à l'état de grande division et y persister lorsqu'on l'agite vivement avec certaines solutions salines : salpêtre, sel ammoniac, chlorure de calcium et avec de l'acide acétique cristallisable. Il se divise également par un broyage prolongé avec du sucre en poudre, un corps gras, des liquides épais et mucilagineux, tels que de l'eau de gomme. Enfin, lorsqu'on le précipite chimiquement de ses solutions par des réducteurs convenables, il se sépare à l'état de poudre moléculaire souvent très-difficile à réunir en globules ; ainsi, en versant une solution d'hydrosulfite de soude dans une solution de sublimé, le mercure réduit est tellement divisé, qu'il se dépose avec une extrême lenteur ; on peut laver par décantation sans provoquer la formation de globules plus gros ; ceux-ci n'apparaissent que si l'on rend la liqueur acide.

Le mercure, presque inaltérable à l'air à la température ordinaire.

yde superficiellement et lentement vers 350°. Il se combine aussi ectement au chlore, au brome, à l'iode, au soufre, au sélénium; zote, le phosphore, le bore, le silicium et le carbone sont sans action. ne décompose l'eau ni à chaud, ni à froid en présence des acides endus ou des alcalis. L'acide chlorhydrique concentré n'agit qu'en résence de l'air ou de l'oxygène; on a

$$[2\,ClH + O + Hg^2 = Hg^2Cl^2 \text{ (calomel)} + H^2O],$$
$$ClH + O + Hg^2 = Hg^2Cl \quad — \quad + HO.$$

Avec l'acide sulfurique concentré et chaud, il se dégage de l'acide sulfureux et il se forme du sulfate mercureux ou mercurique :

$$[2\,(SO^4H^2) + Hg_{\prime\prime} = SO^2 + SO^4Hg_{\prime\prime} + H^4O^2],$$
$$2\,SO^3HO + Hg = SO^2 + SO^5HgO + 2\,HO.$$

Le meilleur dissolvant du mercure est l'acide azotique moyennement concentré qui attaque ce métal avec dégagement de bioxyde d'azote pur et formation d'azotates mercureux ou mercurique :

$$[8\,AzO^5H + 6\,Hg = 3\,[(AzO^5)^2Hg^2] + 2\,AzO + 4\,H^2O],$$
$$4\,AzO^5HO + 3\,Hg^2 = 3\,(AzO^5Hg^2O) + AzO^2 + 4\,HO.$$

Le mercure dissout un grand nombre de métaux et forme avec eux des combinaisons connues sous le nom d'*amalgames*. Il suffit souvent de très-petites quantités de métaux étrangers, tels que le plomb, $\frac{1}{4000}$, pour altérer les caractères extérieurs du mercure; il devient alors plus ou moins pâteux et fait la queue, c'est-à-dire qu'il mouille les surfaces et y laisse une pellicule adhérente. Le mercure tenant en dissolution de l'oxydule de mercure offre des apparences analogues.

L'introduction des vapeurs mercurielles dans l'économie animale peut amener l'empoisonnement caractéristique dû aux composés de ce métal. Sous l'influence des chlorures alcalins de l'organisme et de l'oxygène libre, il se change peu à peu en sublimé corrosif. Les premiers symptômes de l'intoxication sont une saveur désagréable métallique et persistante et une salivation continue; on les combat par l'administration d'iodure de potassium. Les chimistes les éprouvent quelquefois après un travail prolongé sur la cuve à mercure. Les vapeurs mercurielles sont aussi délétères pour les végétaux, comme l'a montré M. Boussingault; d'après le même savant, on diminuerait notablement leur influence en répandant de la fleur de soufre un peu au-dessus de la surface métallique.

*Usages.* — Le mercure sert à l'extraction des métaux précieux, or et argent, par amalgamation; il entre dans la construction d'une foule d'appareils de physique et de chimie, baromètres, thermomètres,

pompes à mercure, cuves pneumatiques, etc. ; enfin on prépare avec lui un grand nombre de composés utilisés en pharmacie et dans les arts.

*Analyse.* — L'étincelle éclatant à la surface du métal ou de ses solutions donne à l'examen spectroscopique les raies suivantes : 578,9 (assez vive); 576,8 (assez vive); 546,0 (très-vive); 491,6 (faible); 435,7 (vive); 407,8; 404,7.

On reconnaît facilement le mercure et ses composés en utilisant la volatilité du métal. La matière à examiner est mélangée à du carbonate de soude sec et chauffée au fond d'un petit tube fermé par un bout; le mercure se sublime contre les parties froides sous la forme d'un enduit gris dans lequel la loupe décèle des globules métalliques liquides. On dose le mercure sous la forme métallique.

*Équivalent.* — Erdmann et Marchand ont déterminé l'équivalent du mercure en pesant le métal obtenu par la décomposition pyrogénée d'un poids connu d'oxyde. Millon a réduit le chlorure par l'hydrogène et pesé le mercure. L'analyse du sublimé ou bichlorure ou celle du sulfure peuvent également servir à cet effet. Les résultats obtenus conduisent à la valeur $Hg = 100$ et $Hg = 200$.

D'après la densité de vapeur, l'atome de mercure ou 200 occuperait deux volumes au lieu d'un seul, comme cela arrive pour la plupart des autres éléments. Pour le mercure l'atome et la molécule se confondraient; cette conséquence semble d'accord avec les expériences de MM. Kundt et Warburg qui ont déterminé la vitesse de propagation du son dans la vapeur mercurielle et tiré de leurs résultats, pour le rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant de cette vapeur, la valeur 1,67 (*Poggendorff's Annalen*, t. CLVII, p. 353). Cette valeur est précisément celle que donne, d'après M. Clausius, la théorie dynamique de la chaleur, si l'on admet que *toute* la chaleur est employée à échauffer le gaz et à développer le travail externe qui surmonte la pression extérieure, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de travail interne de disgrégation moléculaire. Pour les autres gaz simples, tels que l'azote, l'oxygène, etc., le rapport expérimental est plus faible, 1,4 environ au lieu de 1,67, ce qui tend à prouver qu'il y a dans ce cas un travail interne d'effectué.

M. Berthelot a élevé quelques doutes sur la légitimité de l'application à la vapeur de mercure, saturée ou presque saturée, des formules des chaleurs spécifiques déduites de la théorie des gaz parfaits. Dans une note insérée dans les *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. IX, p. 423) il combat les conclusions de MM. Kundt et Warburg. Nous renvoyons le lecteur à cette note, ne pouvant ni la résumer ni la reproduire en entier.

## Plomb.

Le plomb, ainsi que l'étain, est l'un des métaux les plus anciennement connus; il formait une branche importante du commerce des Phéniciens et des Carthaginois avec l'Espagne et les Iles Britanniques. On l'employait dans l'affinage de l'or et de l'argent; la litharge provenant de cette espèce de coupellation portait le nom d'*argyritis* ou de *chrysitis*. Plusieurs préparations de plomb, minium, céruse, étaient également connues des anciens (Hoefer).

*État naturel.* — Le plomb se rencontre rarement à l'état natif ou sous forme d'oxyde; les échantillons de plomb natif et d'oxyde de plomb pouvaient, pour la plupart, être attribués à l'influence accidentelle de la chaleur sur le minerai de plomb (sulfure). Stein (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. C, p. 127) a cependant constaté l'existence de dépôts authentiques de plomb natif dans la mine de San Guillermo dans l'État de Vera-Cruz au Mexique. Il se trouve en masses et en plaques enclavées dans une galène à feuillets minces et offre toutes les propriétés du plomb pur. L'oxyde naturel rencontré dans la même localité forme des masses nacrées denses et lamelleuses, de couleur brun-rouge, contenant 90,5 à 93 pour 100 d'oxyde.

Le principal minerai, presque le seul exploité, est le sulfure $SPb$, ou galène; il est très-répandu dans diverses localités.

Outre cela, on peut mentionner les produits naturels suivants, beaucoup moins importants : carbonate, sulfate, phosphate, chromate, molybdate.

*Extraction et purification.* — Les réactions qui peuvent servir à la séparation du métal combiné avec le soufre sont multiples et se trouvent souvent associées dans un même traitement industriel.

1° Le minerai *grillé* au contact de l'air perd une partie de son soufre, sous forme d'acide sulfureux, et se convertit en un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb. Ces composés oxygénés sont susceptibles d'être réduits par la fusion avec du charbon ou avec du sulfure de plomb. Dans le premier cas on a

$$\left[\begin{array}{l} 2(PbO) + C = CO^2 + Pb \\ SO^4Pb + C = SO^2 + Pb + CO^2 \end{array}\right],$$

$$\begin{aligned} 2PbO + C &= CO^2 + Pb, \\ SO^4PbO + C &= CO^2 + SO^2 + Pb; \end{aligned}$$

dans le second cas on a

$$\left[\begin{array}{l} PbS + 2PbO = SO^2 + 3Pb \\ PbS + SO^4Pb = 2SO^2 + 2Pb \end{array}\right],$$

$$PbS + 2PbO = SO^2 + 3Pb,$$
$$PbS + SO^4PbO = 2SO^2 + 2Pb.$$

Le sulfure de plomb jouant à toute température le rôle de réducteur vis-à-vis de l'oxyde et du sulfate, c'est-à-dire vis-à-vis des produits du grillage du minerai, il est facile de comprendre qu'une oxydation incomplète, suivie d'une fusion à température suffisamment élevée, doit donner du plomb métallique. On peut aussi griller complètement une partie du minerai et le fondre après l'avoir mélangé avec une dose convenable de minerai neuf. L'emploi du minerai sulfuré comme agent réducteur du minerai grillé ou d'un minerai oxydé paraît être au premier abord très-économique. On donne aux procédés où il intervient le nom de procédés par réactions. S'il n'est pas appliqué dans tous les cas, la raison s'en trouve dans la nature de la gangue. Lorsque celle-ci est siliceuse et argileuse, une partie de l'oxyde de plomb passe dans la scorie sous forme de silicate très-fusible, que la galène ne réduit plus qu'avec une extrême difficulté; dans ces cas l'intervention du charbon devient indispensable, et l'on utilise la méthode dite *par grillage et par réduction*, qui fonctionne à Vialas, Pontgibaud, la Pise, Saint-Louis, en France; à Stolberg, Freyberg, Przibram, etc., en Allemagne.

2° La galène fondue avec du fer métallique lui cède son soufre et le plomb est directement mis en liberté. Cette méthode, connue sous le nom de *méthode par précipitation*, fonctionne à Altenau au Harz. Elle a été rendue pratique par la substitution au fer d'un mélange de minerais oxydés de fer et de charbon, susceptible de fournir le métal désulfurant, et par des dispositions permettant de refroidir les parois des fours et d'éviter ainsi leur corrosion rapide sous l'influence des silicates à haute température.

3° On combine quelquefois les deux méthodes par réaction et par précipitation, en grillant incomplètement le minerai et en le fondant ensuite au four à cuve avec du fer ou avec les générateurs de ce dernier métal. On a alors simultanément réaction du sulfure, du charbon et du fer sur l'oxyde et le sulfate de plomb et désulfuration par le fer[1].

Dans la méthode par réactions, le grillage et la réaction s'opèrent dans le même four à reverbère, à des températures différentes. Les dispositions de ces fours varient beaucoup d'un pays à l'autre. Voici quelques détails relatifs au four gallois employé dans le Flintschire (fig. 274).

1. Voir pour les détails l'article très-remarquable et très-complet publié sur la métallurgie du plomb par M. F. de Lalande, dans le Dictionnaire de M. Wurtz.

La sole trapézoïdale S de 5 mètres de longueur, sur $2^m,75$ de largeur, repose sur un canal voûté en communication avec l'air extérieur. Elle est couverte avec des scories riches, concassées après avoir subi une fusion pâteuse, et inclinée dans tous les sens vers la porte centrale de la

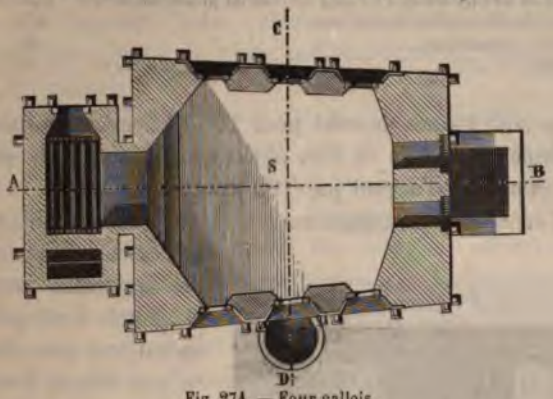



Fig. 274. — Four gallois.

S, sole. — A, foyer. — D, chaudière de coulée. — B, cheminée.

face antérieure au-dessous de laquelle se trouve un chaudron D de coulée en fonte. L'épaisseur de la couche de minerai sur la sole ne dépasse pas 5 à 6 centimètres; le grillage est mené activement à une température relativement élevée et on donne un coup de feu avant qu'il ne soit terminé : une partie du plomb se sépare de la masse qui renferme encore beaucoup de sous-sulfure. On ouvre alors toutes les portes pour produire un refroidissement rapide; le sous-sulfure se décompose par là en sulfure et en plomb et donne une nouvelle quantité de métal. On assèche au moyen de chaux éteinte et on procède à un nouveau grillage suivi d'un nouveau coup de feu. Ces opérations se répètent ainsi trois ou quatre fois de suite, en ajoutant à la fin du charbon pour réduire les matières plombeuses oxydées.

Fig. 275. — Four Raschette (coupe verticale montrant la disposition des cinq tuyères).

Les figures 275 et 276 représentent le four Raschette, employé à Altenau pour désulfurer la galène par précipitation. Il est muni sur deux faces opposées, à la partie inférieure, de cinq tuyères T, c, B. La distance entre chaque face est, au niveau des tuyères de $0^m,90$ et de $1^m,40$ au gueulard; la longueur du four est en haut et en bas de $2^m,20$: sa hauteur atteint $5^m,50$. La sole est in-

clinée à partir du milieu vers les faces étroites munies d'un avant-creuset et d'un bassin de coulée. Le lit de fusion se compose de :

| | | |
|---|---|---|
| Minerai. . . . . | 1000 | kilogr. |
| Scories ferrugineuses à 65-70 pour 100 de protoxyde de fer. | 1050 | — |
| Scories d'une opération antérieure . . . . . | 870 | — |
| Mattes plombeuses. . . . . | 65 | — |
| Chaux. . . . . | 50 | — |

On brûle 495 tonnes de coke pour 1000 kilogr. de minerai, dont on traite 6 tonnes par jour et l'on obtient 605 kilogr. de plomb contenant 140 grammes d'argent par 100 kilogrammes.

Avant d'être livré au commerce, le métal doit subir un raffinage qui consiste, suivant la nature des impuretés contenues dans le plomb brut provenant des opérations précédentes, tantôt en une simple fusion ou véritable liquation opérée dans un petit four à réverbère, fusion pendant laquelle on fait bouillonner la masse, en y immergeant des tiges de bois vert; tantôt en une liquéfaction accompagnée d'une oxydation partielle qui élimine les produits étrangers qu'il y a intérêt à séparer, tels qu'arsenic, antimoine et zinc. On raffine, dans ce dernier cas, dans des réverbères à sole creuse.

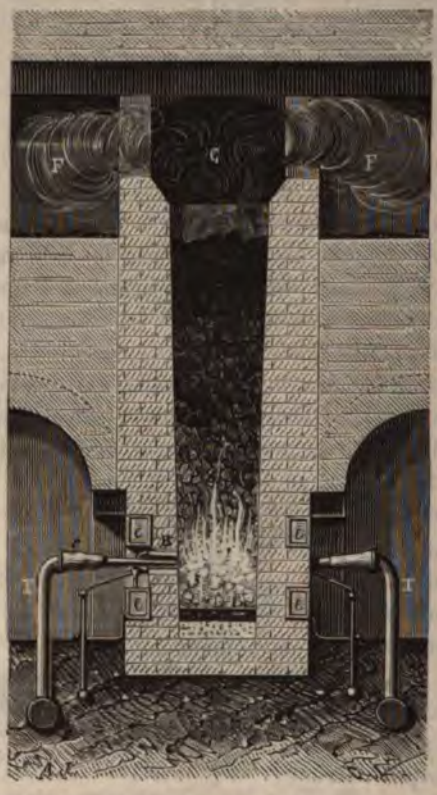



Fig. 276. — Four Raschette (coupe verticale par l'axe de l'une des tuyères).

C, gueulard. — F, chambres pour l'échappement des vapeurs.

Le plomb contient souvent de l'argent. Le procédé imaginé par Pattinson, et qui porte le nom de *pattinsonage*, permet de concentrer à peu de frais l'argent des plombs pauvres. Il est fondé sur ce fait, que le plomb cristallise à une température plus élevée qu'un alliage de plomb et d'argent contenant moins de 2,25 pour 100 d'argent. Si on laisse refroidir lentement une grande masse de plomb argentifère fondue, elle se partage en deux portions, l'une liquide, plus

en argent que le métal initial, l'autre cristalline, plus pauvre. En tant ces opérations sur les produits ainsi séparés, on peut obtenir, côté, un plomb presque exempt d'argent et d'un autre un plomb atteint la limite de richesse à laquelle s'applique la méthode et pourra être coupellé. Entre ces deux extrêmes se trouvent les pro- intermédiaires que l'on traite méthodiquement, comme dans une ation fractionnée.

plomb est d'abord fondu et décrassé à l'écumoire; pendant le dissement il est constamment brassé avec une spadelle et les sses cristallines sont écrasées contre les parois de la chaudière; les aux sont enlevés au moyen d'une écumoire.

procédé Pattinson paraît devoir être remplacé entièrement par le vant, dont le principe a été découvert en 1842 par Karsten, et qui perfectionné dix ans après par l'Anglais Parkes. Lorsqu'on mélange zinc à du plomb argentifère, le zinc s'empare de l'argent et monte la surface sous forme d'écume, tandis que le plomb ne retient que 2 pour 100 de zinc, que l'on peut éliminer au moyen de la vapeur rchauffée ou par oxydation sur la sole d'un fourneau de coupella- on; le zinc argentifère est distillé et l'argent qui reste allié à du lomb est purifié par coupellation.

La coupellation est une opération au moyen de laquelle on obtient l'argent contenu dans un plomb riche. Elle est fondée sur l'oxydation facile du plomb, la fusibilité de son oxyde et l'inaltérabilité de l'argent et ne s'applique qu'à des plombs d'œuvre riches et contenant 2 pour 100 d'argent.

Le métal est fondu dans une atmosphère oxydante qui convertit le plomb en litharge; celle-ci s'écoule à mesure. A la fin, il reste après refroidissement un gâteau d'argent (voyez *Argent*).

Le plomb du commerce est relativement pur et ne renferme que des traces de cuivre et d'argent. Pour obtenir le métal tout à fait pur, on décompose par la chaleur du nitrate de plomb purifié par cristallisation; l'oxyde pur ainsi préparé est réduit dans un creuset, au rouge sombre, par du charbon de sucre. On peut aussi fondre dans un creuset, avec du flux noir[1], du sulfate de plomb précipité, lavé et séché. La décomposition pyrogénée de l'acétate de plomb basique donne également un très-bon produit.

*Propriétés physiques.* — Le plomb a une couleur gris-bleuâtre et un éclat métallique prononcé. Il fond entre 330 et 335° et émet des vapeurs sensibles au rouge; au-dessus de 1000° il peut être distillé.

1. Mélange de carbonate de potasse et de charbon obtenu en calcinant de la crème de tartre à l'abri de l'air.

Sa densité est égale à 11,37 à 0° par rapport à l'eau à + 4°; elle ne se modifie pas sensiblement par le laminage et le martelage.

Le plomb est très-mou, se laisse rayer par l'ongle et donne une marque lorsqu'on le frotte sur du papier; par la trempe il acquiert un peu plus de dureté; il est malléable (sixième rang) et ductible (huitième rang); mais la finesse des fils que l'on peut obtenir est limitée par sa faible ténacité : un fil de 2 millimètres d'épaisseur rompt sous un effort de 2 kilogrammes.

Sa chaleur spécifique est égale à 0,0314 (Regnault).

Entre 0° et 100° il se dilate de 0,002948.

Sa conductibilité électrique à 17° est égale à 7,7, celle de l'argent à 0° étant 100.

Sa conductibilité pour la chaleur est égale à 287, celle de l'argent étant 1000.

Le plomb cristallise en octaèdres et peut être isolé sous cette forme par une fusion suivie d'un refroidissement lent et d'une décantation après solidification partielle; on l'obtient également cristallisé en lames plus ou moins grandes, disposées en feuilles de fougère, en précipitant le plomb par le zinc ou mieux par un courant électrique faible passant dans une solution d'acétate de plomb.

*Propriétés chimiques.* — A la température ordinaire, le plomb s'altère au contact de l'air humide; il se forme une couche d'hydrate et de carbonate qui ternit complètement son éclat, mais préserve le métal sous-jacent d'une oxydation plus avancée.

Dans l'eau aérée pure, l'oxyde de plomb qui se forme étant un peu soluble, la surface du métal reste à nu, et l'oxydation peut continuer; il en résulte que le liquide se charge d'assez de composés plombiques vénéneux pour devenir impropre à l'alimentation. Si l'eau est riche en acide carbonique ou chargée de sulfate de chaux, l'oxydation se produit également; mais l'oxyde de plomb est précipité à la surface du métal, qui se trouve alors préservé d'une altération ultérieure; en même temps le liquide retient beaucoup moins de plomb. Ceci explique pourquoi l'usage d'eaux pures qui ont séjourné dans des tuyaux de plomb, peut être délétère, tandis que des eaux séléniteuses se montrent inoffensives dans les mêmes conditions. Les acides, même faibles, favorisent beaucoup l'oxydation et de plus aident à la dissolution de l'oxyde. Il est donc toujours dangereux de laisser des matières liquides ou solides, destinées à être ingérées dans le tube digestif, en contact avec des parois en plomb ou en alliages plombifères. On ne saurait trop veiller, par exemple, au choix des produits avec lesquels on étame les boîtes employées pour les conserves alimentaires.

A une température un peu plus élevée que son point de fusion, le

métal se recouvre rapidement d'une crasse d'oxyde. La combustion devient très-active au rouge, et si l'on opère sur de grandes masses, comme dans la coupellation des plombs argentifères, elle dégage assez de chaleur pour continuer sans l'application d'une chaleur étrangère.

Le soufre, le sélénium, le tellure, les éléments halogènes, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le silicium s'unissent directement au plomb.

Le plomb ne décompose pas l'eau au rouge vif. Il est sans action à froid sur les acides étendus, à l'abri de l'air.

L'acide chlorhydrique aqueux et chaud dissout à l'ébullition le métal, lorsqu'il est divisé.

L'acide sulfurique très-concentré et chaud l'attaque lentement, en donnant de l'acide sulfureux et du sulfate de plomb qui se dissout; l'attaque est d'autant plus facile que le métal est plus pur (voyez *Acide sulfurique*).

Le meilleur dissolvant du plomb est l'acide azotique étendu. L'acide concentré agit lentement, même à chaud ; le nitrate de plomb, étant peu soluble dans ce liquide, se dépose à la surface du métal et le préserve ; mais avec de l'acide à 10 ou 15 pour 100 la réaction est facile et le métal se transforme en nitrate, qui se dissout à mesure, en même temps qu'il se dégage du *protoxyde d'azote* presque pur.

*Usages.* — On emploie le plomb pour fabriquer des feuilles servant à couvrir les toits, à garnir des réservoirs et des cuves, à monter les chambres, dites *chambres de plomb*, où s'opère la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, et, en général, pour une foule d'opérations industrielles où les liquides corrosifs ne pourraient pas être mis en contact avec du bois ou avec des métaux plus altérables. La tuyauterie pour le gaz, l'eau et la vapeur, en consomme des quantités considérables. Il sert encore pour recouvrir le fer d'un enduit peu altérable et à l'obtention de certains alliages, soudure des plombiers, caractères d'imprimerie ; dans l'extraction et la purification des métaux précieux, or, argent, platine, iridium.

La flexibilité des feuilles et des tubes, qui leur permet de se plier à toutes les exigences d'un atelier, rend ce métal précieux pour l'industrie.

*Analyse.* — Avec l'étincelle dans l'azotate de plomb concentré, on a les raies suivantes : 600,1; 520,1; 500,3 (vive); 405,6 (très-vive).

Avec le métal et la bouteille de Leyde on a en outre : 560,7 (vive); 438,6 (vive); 424,6 (vive).

Le plomb métallique se reconnaît au chalumeau par sa fusibilité et par sa transformation facile en un oxyde jaune à froid, plus foncé à

chaud. Le métal étant volatil émet des vapeurs qui s'oxydent et se déposent autour du globule sous forme d'un enduit jaune.

Introduits sur un fil d'amiante dans la portion réductrice supérieure d'un bec Bunsen, les composés de plomb donnent sur la surface extérieure d'une capsule en porcelaine remplie d'eau froide, que l'on place un peu au-dessus, un enduit noir, soluble dans l'acide azotique faible.

Pour les autres réactions, voyez les sels de plomb.

On dose le plomb à l'état d'oxyde ou de sulfate.

*Équivalent.* — L'équivalent du plomb a été déterminé par Berzélius au moyen de l'analyse de l'oxyde. Un poids connu A de litharge pure, réduite par l'hydrogène, fournit une certaine quantité $p$ de plomb que l'on pèse :

$$\mathrm{Pb} : \mathrm{O} :: p : \mathrm{A} - p \quad \mathrm{Pb} = \frac{8 \times p}{\mathrm{A} - p}.$$

M. Marignac et ensuite M. Dumas ont cherché le poids d'argent correspondant au chlore d'un poids connu de chlorure de plomb.

Toutes ces expériences ont conduit à l'équivalent 103,5.

On a donc

$$\mathrm{Pb} = 103{,}5, \quad \mathrm{Pb} = 207.$$

M. Roscoe a récemment déterminé la densité de vapeur du chlorure de plomb ; elle correspond à 2 volumes pour la formule $PbCl^2$. La relation des densités gazeuses vient donc corroborer les raisons tirées de la loi de Dulong et Petit et d'autres considérations d'ordre chimique et d'isomorphisme, qui avaient conduit à prendre un poids atomique double de l'équivalent.

*Modification allotropique du plomb.* — Il existe sans aucun doute une modification allotropique du plomb ; elle se distingue du métal ordinaire par son état amorphe et son oxydabilité à froid ou à une température peu élevée. Pour l'obtenir, on emploie une petite auge rectangulaire de 4 à 5 centimètres pour le petit côté, en prenant comme électrode positive une large lame de plomb occupant l'une des faces longues de l'auge ; un fil de platine horizontal, auquel on peut suspendre des lames de platine étroites, placées en regard de la lame de plomb, à 3 ou 4 centimètres de distance, est mis en communication avec le pôle positif d'une pile Bunsen à 1 ou 2 éléments. On verse dans l'auge une solution de potasse caustique à 10 pour 100. Au début, il se dégage de l'hydrogène, et l'oxygène provenant de l'électrolyse de l'eau dissout le plomb de la lame positive en donnant du plombite de potasse. Dès qu'il s'est accumulé dans le bain un peu de métal, celui-ci commence à se séparer sur les lames de platine, sous forme d'une couche grise, spongieuse, complé-

tement amorphe. Comme l'eau continue à être décomposée, il se dissout plus de plomb qu'il ne s'en précipite; le bain s'enrichit, et à un moment donné on voit apparaître des cristaux de plomb ordinaire. Le dépôt amorphe peut être lavé à l'eau bouillie, légèrement acidulée avec de l'acide acétique, puis à l'eau pure, égoutté sur du papier Joseph et séché dans le vide. Préparé ainsi, il est très-combustible et se transforme assez vite à l'air, à la température ordinaire, en lamelles de litharge jaunâtres et cristallines.

Wœhler a constaté qu'en faisant passer un courant électrique dans une solution d'azotate de plomb, on voit quelquefois les cristaux de plomb qui se séparent au pôle négatif prendre une couleur rouge de cuivre. La coloration ne s'étend jamais à tout le dépôt, et sa production est des plus capricieuses. Les lamelles rouges, lavées à l'eau et à l'alcool, ont l'aspect du cuivre et conservent leur couleur et leur éclat à l'air. L'acide chlorhydrique, l'acide azotique étendu et les alcalis caustiques ne les altèrent pas; l'acide azotique chaud les dissout, les lamelles gardant leur couleur jusqu'à la fin. Exposées à l'air humide et humectées d'eau, elles donnent rapidement de l'hydrate d'oxyde de plomb, sans disparaître toutefois entièrement, même après des mois. Le perchlorure de fer fait instantanément disparaître la couleur rouge, qui est remplacée par la couleur grise du plomb. Dans l'hydrogène pur, elles se maintiennent inaltérées jusque vers 200°, puis fondent en donnant des globules de plomb ordinaire. Cette matière rouge peut être ou une modification allotropique du plomb, ou un hydrure. La modification rouge, si elle existe réellement, serait plus altérable que le plomb ordinaire (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, *Supplement*, t. II, p. 135).

# CHAPITRE IX

## TROISIÈME FAMILLE. — GLUCINIUM, ALUMINIUM, GALLIUM, CÉRIUM, LANTHANE, DIDYME, YTTRIUM, ERBIUM, TERBIUM ET AUTRES MÉTAUX DE LA SAMARSKITE ET DE LA GADOLINITE, THORIUM

La troisième famille, que l'on peut appeler famille des métaux terreux, comprend un certain nombre d'éléments dont les oxydes appartiennent pour la plupart au type sesquioxyde $R^2O^3$; plusieurs de ces oxydes étant irréductibles par le charbon, ou par l'hydrogène et le sodium, même à haute température, le métal ne peut être isolé qu'en partant du chlorure anhydre correspondant, que l'on décompose par le sodium ou par le courant électrique.

Trois d'entre eux seulement, le glucinium, l'aluminium et le gallium, ont été obtenus à l'état de pureté et sous une forme qui se prête à l'étude complète et exacte de leurs caractères ; l'oxydabilité très-faible de ces trois éléments, même à des températures élevées, leur résistance à l'action de l'eau au rouge et à l'action du soufre, sont des caractères remarquables, en face de la stabilité de leurs oxydes.

Les métaux de la cérite, cérium, lanthane, didyme, ont été isolés par électrolyse ; leurs chaleurs spécifiques, déterminées par M. Hillebrand, ont conduit récemment à faire adopter des poids atomiques donnant à leurs oxydes salifiables la forme $[R^2O^3]$, $R^2O^3$ des sesquioxydes. Ces métaux se distinguent des trois premiers par une combustibilité beaucoup plus grande et par la faculté de décomposer l'eau à froid ou mieux vers 100° ; ils sont solubles dans les acides étendus.

L'yttrium et l'erbium, métaux de la gadolinite, n'ont pu être séparés par l'électrolyse que sous forme de poudres noirâtres très-impures. A défaut de données certaines sur leurs chaleurs spécifiques ou sur la densité de vapeur de leurs composés, on peut invoquer l'isomérie constatée par M. Topsoë entre les combinaisons de l'yttrium et de l'erbium et celles correspondantes du didyme, pour donner à l'yttria et à l'erbine les formules $Y^2O^3$, $Er^2O^3$ qui fixent la valeur des poids atomiques de

ces métaux. Quant aux autres éléments de la samarskite et de la gadolinite, terbium, decipium, scandium, philippium, ytterbium, c'est tout au plus si l'on est en voie d'établir avec certitude l'existence de leurs oxydes.

Le thorium accompagne les métaux de la cérite dans certains minéraux très-rares, thorite, euxinite; il s'en rapproche beaucoup par certains caractères. L'oxyde est irréductible par la chaleur, par le charbon et par l'hydrogène; le métal, obtenu sous la forme d'une poudre grisâtre et pesante, est combustible à l'air et attaquable à chaud par les acides étendus; il ne décompose pas l'eau à 100°. Le poids atomique adopté jusqu'ici donne à son oxyde la formule $\mathrm{Th}\,\mathrm{O}^2$, ce qui l'éloigne des métaux de la cérite.

Il est à remarquer que dans les chloroplatinates de cérium, de lanthane, de didyme, d'yttrium et d'erbium le rapport du chlore combiné au platine au chlore combiné au métal terreux est égal à 4/3, comme dans les chloroplatinates d'aluminium et de ferricum, tandis que pour le chloroplatinate de thorium, $\mathrm{Th}\,\mathrm{Cl}^4 . \mathrm{Pt}\,\mathrm{Cl}^4 + 12\,\mathrm{H}^2\mathrm{O}$, ce rapport est égal à $\frac{1}{1}$, comme pour le chloroplatinate d'étain, $\mathrm{Sn}\,\mathrm{Cl}^4 . \mathrm{Pt}\,\mathrm{Cl}^4 + 12\,\mathrm{H}^2\mathrm{O}$. Ces résultats plaident sérieusement en faveur du poids atomique $\mathrm{Th} = 234$, qui fait du thorium un métal tétratomique analogue à l'étain.

### Glucinium

Le glucinium, appelé aussi glucium, beryllium, se rencontre comme partie constituante de divers silicates naturels plus ou moins rares. Son symbole est [Gl] Gl ou [Be] Be, suivant que l'on emploie l'une ou l'autre expression. La première est usitée en France, la seconde en Allemagne. Jusqu'à ces derniers temps, et à la suite des recherches d'Affdejen, on avait adopté le poids atomique $\mathrm{Gl} = 9{,}4$, qui correspond à la formule $\mathrm{Gl}\,\mathrm{O}$ pour l'oxyde. Les travaux récents de MM. Nilson et Peterson conduisent à un poids atomique 1,5 fois plus grand, $\mathrm{Gl} = 13{,}8$, et d'après lequel l'ancienne formule $\mathrm{Gl}^2\mathrm{O}^3$ de l'oxyde, proposée par Berzélius, serait plus probable.

Voici les noms des minéraux contenant de la glucine (oxyde de glucinium). Nous donnons leurs formules écrites d'après le nouveau et l'ancien poids atomique.

*Émeraude* ou *béryl*, *aigue-marine*. Silicate double d'alumine et de glucine :

$$[\mathrm{Al}^2\mathrm{O}^3 . \mathrm{Gl}^2\mathrm{O}^3 . 6\,\mathrm{Si}\,\mathrm{O}^2] \qquad [\mathrm{Al}^2\mathrm{O}^3 . 3\,\mathrm{Gl}\,\mathrm{O} . 6\,\mathrm{Si}\,\mathrm{O}^2]$$

$$\mathrm{Al}^2\mathrm{O}^3 \quad \mathrm{Gl}^2\mathrm{O}^3 . 6\,\mathrm{Si}\,\mathrm{O}^2 \qquad \mathrm{Al}^2\mathrm{O}^3 . 3\,\mathrm{Gl}\,\mathrm{O} . 6\,\mathrm{Si}\,\mathrm{O}^2$$

*Euclase*. Silicate hydraté d'alumine et de glucine :

$$[2Gl^2O^3 . 3Al^2O^3 . 6SiO^2 . 3H^2O] \qquad [2Gl\theta . Al^2\theta^3 . 2Si\theta^2 . H^2\theta]$$
$$2Gl^2O^3 . 3Al^2O^3 . 6SiO^2 . 3HO \qquad 2GlO . Al^2O^3 . 2SiO^2 . HO$$

*Gadolinite*. Silicate d'yttria, de lanthane, de fer et de glucine :

$$[R^2\theta^3 . Si\theta^2] \qquad [3R\theta . Si\theta^2]$$
$$R^2O^3 . SiO^2 \qquad 3RO . SiO^2$$
$$R^2\theta^3 = Y^2\theta^3, La^2\theta^3, Fe^2\theta^3, Gl^2\theta^3 \qquad R\theta = Y\theta, La\theta, Fe\theta, Gl\theta$$

*Chrysobéryl* ou *cymophane*. Aluminate de glucine :

$$[3Al^2\theta^3 . Gl^2\theta^3] \qquad [Al^2\theta^3 . Gl\theta]$$
$$3Al^2O^3 . Gl^2O^3 \qquad Al^2O^3 . GlO$$

*Leucophane*. Fluosilicate de chaux, de glucine et de soude, avec magnésie, potasse, alumine, protoxyde de manganèse.

Le métal de la glucine a été isolé en 1827 par Wœhler (*Annales de Chimie et de Physique*, (2), t. XXXIX, p. 77) et retiré de l'émeraude de Limoges, au moyen du procédé qui avait permis d'extraire l'aluminium. Le chlorure de glucinium anhydre, préparé comme le chlorure d'aluminium par l'action du chlore sur un mélange de charbon et de glucine chauffé au rouge, est décomposé par le potassium. A cet effet, on le place par couches séparées par des fragments aplatis de potassium, dans un creuset de platine. On fixe fortement le couvercle avec un fil de platine et l'on chauffe sur une lampe. La réduction ne tarde pas à s'opérer avec un si grand développement de chaleur que le creuset devient rouge blanc. On laisse refroidir complètement, et, après avoir ôté le couvercle, on le renverse dans un grand verre rempli d'eau. La masse fondue et grise se dissout avec un faible dégagement d'hydrogène à odeur fétide (hydrogène silicié?); le glucinium se sépare sous la forme d'une poudre d'un gris noir qu'on filtre, qu'on lave et qu'on dessèche. Elle prend sous le brunissoir un éclat métallique sombre.

M. Debray a obtenu le glucinium à l'état de grains et de globules fondus (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLIV, p. 13); mais, d'après la description qu'il donne de son procédé, il est facile de voir que son métal ne pouvait être pur. Dans un large tube de verre on introduit deux nacelles en porcelaine, contenant l'une du chlorure de glucinium anhydre, l'autre du sodium privé, par compression entre des doubles de papier à filtre, de la plus grande partie de son huile de naphte. Le tube de verre est placé sur une grille à analyse; il est traversé par un courant d'hydrogène sec, allant du chlorure au sodium; l'introduction du métal alcalin dans le tube n'a lieu qu'après l'expul-

sion de l'air. On chauffe d'abord la partie où est le sodium, qui fond et se débarrasse des dernières traces d'huile de naphte ; puis on commence à volatiliser le chlorure. La vapeur entraînée par l'hydrogène arrive en contact avec le sodium fondu ; il se gonfle et sa surface se recouvre d'aspérités cristallines. La matière de la nacelle est portée par là au rouge ; bientôt ces aspérités disparaissent sous l'influence d'un courant continu de chlorure ; leur destruction est accompagnée d'un tel dégagement de chaleur, que la nacelle en porcelaine est parfois brisée. L'opération est terminée quand le chlorure de glucinium distille au delà de celle-ci. A la place du métal alcalin, on trouve une matière noirâtre, d'un volume quatre à cinq fois plus grand, formée de sel marin et de glucinium en paillettes brillantes et quelquefois en globules. La nacelle et son contenu sont introduits dans un petit creuset, que l'on porte à une température élevée. Le glucinium se réunit en globules faciles à séparer du sel marin par lévigation.

D'après M. Debray (*loc. cit.*), le glucinium chauffé dans des vases en porcelaine en réduit la silice et finit par donner un siliciure contenant jusqu'à 20 pour 100 de silicium. Récemment, MM. Nilson et Petterson (*Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1878, p. 381) ont également montré que par cette méthode les nacelles en porcelaine étaient fortement attaquées et que le métal était souillé de silicium et d'aluminium. Ils proposent de réduire le chlorure anhydre de glucinium par le sodium dans un cylindre foré en fer, à parois épaisses de 3 centimètres, fermé par un bouchon à vis ; on emploie le sodium en léger excès ; on ferme et on chauffe au rouge vif dans un fourneau à vent. On trouve à l'ouverture une masse blanche de sel marin fondu et solidifié, au-dessus de laquelle le glucinium s'est réuni en un feutrage de cristaux microscopiques et brillants. Les parois du cylindre ne sont pas attaquées. Ce n'est qu'au rouge blanc qu'il se forme un alliage cristallin de fer et de glucinium, d'une densité égale à 4,837. A côté des cristaux on trouve aussi des globules de métal fondu.

L'analyse du métal obtenu ainsi a donné :

| | |
|---|---|
| Glucinium | 87,09 |
| Oxyde de glucinium | 9,84 |
| Fer | 2,08 |
| Silice | 0,99 |

Le glucinium de M. Debray offre les mêmes propriétés chimiques que celui des chimistes suédois ; mais il en diffère par les caractères physiques. Quant au métal divisé obtenu par Wœhler, ses caractères chimiques sont autres ; on peut attribuer cette divergence soit à l'état de division, soit à la présence d'impuretés.

*Propriétés physiques.* — 1° *Métal de M. Wœhler*, poudre gris foncé, prenant de l'éclat au brunissoir, très-difficilement fusible.

2° *Métal de M. Debray*, métal blanc ; densité 2,1 ; se laisse forger et laminer à froid sans s'écrouir, plus fusible que l'argent.

La chaleur spécifique du métal ainsi préparé est telle, d'après M. Reynold, qu'elle vérifie la loi de Dulong et Petit avec le poids atomique $Gl = 9,4$.

3° *Métal de MM. Nilson et Peterson*, cristaux microscopiques (prismes ou dendrites) ; couleur et éclat de l'acier ; densité à 9°, 1,9111. En tenant compte des impuretés, glucine, fer, silice, et de leur densité, on calcule pour le glucinium pur la densité 1,64. Chaleur spécifique d'après les auteurs cités, 0,4079.

*Propriétés chimiques.* — Le glucinium compact de Debray et Nilson peut être fondu sans ignition dans la flamme oxydante du chalumeau. Chauffé au rouge dans une atmosphère d'oxygène pur, il ne s'enflamme pas. Dans ces deux expériences le métal se couvre d'une légère couche d'oxyde, qui paraît le préserver d'une oxydation ultérieure. Le métal de Wœhler, chauffé à l'air et porté au rouge sur une feuille de platine, brûle avec un grand éclat ; il en est de même dans l'oxygène. Le soufre agit aussi très-différemment sur les deux produits ; le glucinium pulvérulent brûle avec éclat dans la vapeur de soufre, tandis que le glucinium compact est inattaquable.

Le glucinium compact ne décompose pas l'eau au rouge blanc ; à une température élevée, il s'unit facilement au chlore, au brome, à l'iode, au silicium, qu'il peut même enlever aux vases contenant de la silice. L'acide chlorhydrique gazeux l'attaque à une température relativement peu élevée. Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent facilement, avec dégagement d'hydrogène. L'acide azotique même concentré est sans action à froid et le dissout à chaud. La potasse caustique le dissout également, mais l'ammoniaque est sans effet.

*Spectre.* — L'étincelle éclatant dans les solutions de chlorure de glucinium donne un spectre avec deux raies peu intenses : 457,2 et 448,8.

*Équivalent, poids atomique.* — On a beaucoup discuté sur l'équivalent qu'il convient d'adopter pour le glucinium ou plutôt sur la formule rationnelle de son oxyde. Se fondant sur certaines analogies de propriétés entre l'alumine et la glucine, et pensant que ces deux oxydes terreux peuvent se remplacer mutuellement dans certaines espèces minérales, Berzélius avait adopté la formule $Gl^2O^3$.

En 1843 (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. VII, p. 155), Affdejen montra que ces similitudes sont de second ordre ; que, par exemple, il ne se forme pas de véritable alun de glucine correspondant

à l'alun d'alumine $[3SO^3 . Al^2O^3 . SO^3K^2O . 24H^2O]$, mais un sulfate double qui avec $Gl^2O^3$ aurait pour formule

$$[3SO^3 . Gl^2O^3 . 3(SO^3K^2O) . 6H^2O].$$

Les composés du glucinium se représentent plus simplement en prenant pour l'oxyde $[Gl_2O]$, $GlO$. On a alors pour le sel précédent

$$[SO^3GlO . SO^3K^2O . 2H^2O].$$

La cymophane, au lieu d'être $[3Al^2O^3 . Gl^2O^3]$, devient $[Al^2O^3 . GlO]$, $Al^2O^3 . GlO$, et prend la forme typique des spinelles.

Il est vrai que l'alumine et la glucine ont la même forme cristalline; mais l'oxyde de zinc est aussi dans ce cas, et personne ne songe à l'écrire $[Zn^2O^3]$, $Zn^2O^3$. Ces arguments très-sérieux avaient acquis un nouveau poids à la suite de la détermination de la chaleur spécifique par Reynold, 0,642, chaleur qui accordait le poids atomique $Gl_2 = 9,4$ déduit de $GlO$ avec la loi de Dulong et Petit.

Les recherches récentes de Nilson et Peterson tendent à remettre le doute dans les esprits. Avec la chaleur spécifique trouvée par eux, 0,4079, et $Gl_2 = 9,4$, la chaleur atomique devient 3,83; tandis qu'en écrivant la glucine $Gl^2O^3$ on a $Gl = 13,8$, et la chaleur atomique 5,63 se rapproche assez de celle qu'exige la loi de Dulong et Petit. Il paraît probable que les déterminations de Nilson et de Peterson sont exactes. Malgré cela, le retour à la formule $Gl^2O^3$ pour la glucine ne doit pas encore être considéré comme définitivement acquis. Les éléments à poids atomiques faibles ne vérifient généralement pas la loi de Dulong et Petit. Pour décider la question, il est indispensable de déterminer la densité de vapeur d'un composé volatil, tel que le chlorure

## Aluminium.

Aluminium dérive du nom latin de l'alun (*alumen*). Ce sel était très-anciennement connu et servait déjà aux Égyptiens dans leurs teintures.

L'alumine ou oxyde d'aluminium est l'un des composés minéraux les plus répandus. Elle forme la base des argiles (silicates hydratés d'alumine), du kaolin, qui dérive lui-même par désagrégation lente à l'air des roches feldspathiques et granitiques.

L'alumine pure et cristallisée constitue certaines pierres précieuses : corundon, saphir, rubis; à l'état hydraté, elle porte les noms de gibbsite, de diaspore, de bauxite.

On trouve encore l'alumine sous forme de fluorure associé au fluorure de sodium; *cryolithe du Groenland*.

Davy n'avait pas réussi à isoler le métal contenu dans la terre alumineuse ; ce n'est que plus tard, en 1817, que Wœhler sépara l'aluminium par la méthode d'Œrsted, en réduisant le chlorure par le potassium. Le métal alcalin est placé dans un petit creuset en platine que l'on dispose au fond d'un creuset en terre plus grand, contenant un poids de chlorure d'aluminium à peu près égal à celui du potassium. L'appareil, bien couvert, étant rapidement porté au rouge, les vapeurs de chlorure anhydre viennent réagir sur le potassium fondu. Cette expérience, qui ne permet d'opérer que sur de petites quantités de produit, fournit à Wœhler une poudre métallique grise et des grains fondus de la grosseur d'une tête d'épingle, blancs comme l'étain. Il put cependant, sur ces échantillons presque microscopiques, caractériser le métal nouveau par ses propriétés les plus essentielles : faible densité, 2,50 à 2,67 ; fusibilité, malléabilité, inaltérabilité à l'air à la température ordinaire, oxydation difficile à haute température, facile solubilité dans les lessives alcalines, etc. (Wœhler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1845, t. LIII, p. 422, et *Poggendorff's Annalen*, 1817, t. XI, p. 146).

M. Henri Sainte-Claire Deville, en modifiant d'une façon heureuse la méthode de Wœhler, parvint, après une série de recherches habilement dirigées, à rendre courante et industrielle l'extraction du métal de l'argile. Tout était à créer pour atteindre le but. Le sodium et le potassium revenaient alors à des prix très-élevés ; le chlorure d'aluminium était un produit de laboratoire également fort coûteux. Nous avons vu plus haut comment le prix du sodium a pu être abaissé jusqu'à 9 fr. 15 cent. et même moins le kilogramme. A l'occasion des composés aluminiques, nous étudierons la fabrication du chlorure anhydre d'aluminium ou du chlorure double d'aluminium et de sodium [$Al^2Cl^6$] et [$Al^2Cl^6 . 2ClNa$], $Al^2Cl^3$ et $Al^2Cl^3 . ClNa$ ; rappelons seulement que le chlorure d'aluminium, anhydre et volatil, ne peut s'obtenir que par l'action du chlore sec sur un mélange intime et porté au rouge d'alumine anhydre et de charbon divisés :

$$[Al^2O^3 + 3C + Cl^6 = Al^2Cl^6 + 3CO],$$
$$Al^2O^3 + 3C + Cl^3 = Al^2Cl^3 + 3CO.$$

Dans ses premières tentatives industrielles à Javel, M. Deville faisait réagir les vapeurs de chlorure anhydre et purifié sur le sodium fondu.

Le chlorure d'aluminium brut, introduit dans un cylindre A (fig. 277), chauffé dans un petit foyer, est distillé ; il passe dans un cylindre B chauffé au rouge sombre, et contenant 60 à 80 kilogrammes de pointes de fer, qui le débarrassent du sesquichlorure de fer, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de soufre qu'il peut contenir. Les vapeurs sortent du cylindre B par un large tube, où elles déposent les paillettes de

protochlorure de fer entraînées et formées par l'action du fer sur le sesquichlorure[1]; enfin elles arrivent dans le cylindre C en fonte, porté au rouge sombre dans sa partie inférieure et contenant trois nacelles en fonte chargées chacune de 500 grammes de sodium. La réaction entre le métal alcalin et le chlorure d'aluminium est assez vive et développe assez de chaleur pour qu'il soit inutile d'entretenir le feu au-dessous du tube C, une fois que cette réaction commence. Lorsque le chlorure d'aluminium arrive au contact du sodium, il se forme du sel marin $Al^2Cl^6 + 6Na = Al^2 + 6ClNa$ et de l'aluminium. Bientôt le sel marin, se combinant avec l'excès de chlorure, fournit un chlorure double assez volatil pour aller se condenser sur le sodium de la na-

Fig. 277. — Préparation de l'aluminium.

celle voisine, où il se décompose de nouveau pour reconstituer du sel marin et de l'aluminium. On s'aperçoit aisément que la réaction, qui ne commence dans une nacelle qu'après avoir été épuisée dans celle qui la précède, est terminée, lorsque en ouvrant le couvercle on voit le sodium de la dernière nacelle entièrement transformé en une matière mamelonnée, baignant dans du chlorure double fondu. On enlève les nacelles pour les remplacer par d'autres. Le contenu, après refroidissement, est détaché et chauffé à nouveau dans des creusets ou des pots de fer, où l'action se complète entre le sodium qui peut rester et le chlorure double. On trouve, après refroidissement, une couche de sel marin et des globules de métal mal réunis que l'on refond après lavage à l'eau, en favorisant la réunion des grains par un écrasage avec une baguette de fer.

La formation inévitable d'un peu d'alumine, qui s'interpose entre les particules de métal réduit et empêche leur agglomération en un seul culot, est une des principales causes de l'insuccès relatif des tentatives dirigées en vue de préparer l'aluminium dans un creuset, par la fusion du

1. Le protochlorure de fer est beaucoup moins volatil que le sesquichlorure, et se condense dès qu'il a pris naissance, d'après l'équation

$$Fe^2Cl^6 + 2Fe = 3FeCl^2$$

chlorure double avec du sodium. On sait, en effet, combien une matière réfractaire mélangée à un produit fusible gêne la liquéfaction et la réunion en un bain unique. Ces inconvénients ne se présentent pas au même degré lorsqu'on remplace le chlorure double par la cryolithe ou fluorure double d'aluminium et de sodium[1]. Le docteur Percy et Henri Rose[2] appelèrent les premiers l'attention des savants sur la possibilité de produire l'aluminium avec ce minéral, originaire du Groenland, et utilisé d'abord pour la fabrication de la soude caustique et du savon. Voici comment on peut opérer pour réduire la cryolithe. On la pulvérise et on la mélange avec la moitié de son poids de sel marin ; on met cette poudre dans un creuset de porcelaine par couches, en alternant avec des plaques de sodium jusqu'à ce que le creuset soit à peu près plein. La dernière couche doit être composée de cryolithe pure, que l'on recouvre avec du sel marin. On chauffe rapidement jusqu'à fusion parfaite et on laisse refroidir, après avoir agité la matière fluide avec un tuyau de pipe. En cassant le creuset, on trouve le plus souvent l'aluminium réuni en gros globules faciles à séparer.

C'est après avoir reconnu l'influence heureuse des fluorures que M. Deville réussit à modifier et à rendre très-pratique l'extraction de l'aluminium. Le lit de fusion se compose de :

| | | |
|---|---|---|
| Chlorure double d'aluminium et de sodium. . . . | 400 | parties. |
| Sel marin . . . . . | 200 | — |
| Fluorure de calcium. . . . . | 200 | — |
| Sodium . . . . . 75 à | 80 | — |

On mélange à l'avance les trois premières substances bien sèches, et l'on alterne couches par couches les morceaux de sodium et la matière saline. La réaction peut être faite dans des creusets ou sur la sole d'un four à réverbère d'une construction spéciale. Lorsque la matière est bien fondue, on brasse et on coule sur une dalle calcaire propre et sèche. Il s'écoule d'abord un liquide très-limpide, incolore, puis une matière grise un peu pâteuse qui contient de l'aluminium en petits grains et que l'on met à part, et enfin un culot et de petites masses métalliques qui pèsent ensemble 25 pour 75 de sodium. La théorie exige 2,5 de sodium pour 1 d'aluminium.

On emploie aujourd'hui, à l'usine de Salyndres, un mélange de

| | | |
|---|---|---|
| Chlorure double. . . . . | 12 | parties. |
| Cryolithe. . . . . | 5 | — |
| Sodium . . . . . | 2 | — |

et l'on fond à réaction sur la sole d'un four à réverbère. Le métal réduit est coulé dans des lingotières et refondu deux ou trois fois.

1. Il est probable que le fluorure double fondu possède la propriété de dissoudre l'alumine formée aux dépens de l'humidité.

2. *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLV, p. 556 (H. Rose).

L'aluminium ainsi préparé n'est généralement pas tout à fait pur : il contient du fer et du silicium. Pour obtenir le métal exempt de ces corps étrangers, il est nécessaire de faire réagir le sodium sur des matières premières pures.

*Propriétés*. — L'aluminium est un métal blanc ou légèrement bleuâtre, si on le compare à l'argent ; cette teinte bleue devient plus marquée pour le métal écroui. Au moment où il vient d'être coulé, il a à peu près la dureté de l'argent vierge ; quand il est écroui par martelage, il ressemble presque à du fer et devient élastique et dur. Sa malléabilité et sa ductilité paraissent illimitées. On peut le réduire en lames très-minces ou en fils très-fins sans être obligé de le recuire. Il se lime facilement et n'empâte pas l'outil. L'aluminium est légèrement magnétique ; il conduit l'électricité huit fois mieux que le fer. Il cristallise facilement par fusion ; les cristaux obtenus par électrolyse semblent octaédriques et réguliers[1]. L'aluminium fond à une température comprise entre celles de la fusion de l'argent et de la fusion du zinc, vers 700 degrés ; il est complètement fixe. Densité du métal solidifié après fusion, 2,56 ; densité du métal écroui, 2,67. Chaleur spécifique, 0,2143. Une grande sonorité, se manifestant avec d'autant plus d'intensité que le métal est plus pur, constitue pour lui une propriété intéressante ; un lingot suspendu à un fil et frappé d'un coup sec produit le son d'une cloche de cristal. Les diapasons fabriqués avec l'aluminium vibrent très-bien.

Ses propriétés chimiques doivent le faire considérer comme l'un des métaux les plus inaltérables, intermédiaire, sous ce rapport, entre les métaux nobles et les métaux communs.

L'air et l'oxygène ne lui font subir aucune modification sensible, même à la température la plus élevée d'un fourneau de coupelle, et il ne s'oxyde que très-superficiellement sous l'influence du dard du chalumeau oxyhydrique.

Si le métal contient du silicium, il brûle, au contraire, avec vivacité, en donnant du silicate d'alumine.

On peut fondre l'aluminium sous une couche de salpêtre en pleine décomposition et dégageant de l'oxygène, sans qu'il s'oxyde.

Le soufre n'agit sur lui qu'à une température très-élevée. Le charbon, l'azote, le phosphore et l'arsenic ne s'y combinent pas directement, tandis que les éléments halogènes, le bore et le silicium s'y unissent facilement à des températures plus ou moins élevées.

L'aluminium ne décompose pas l'eau au rouge vif.

L'acide nitrique étendu ou concentré a une action nulle à froid, très-lente à chaud ; il en est de même de l'acide sulfurique étendu.

1. D'après G. Rose les cristaux d'aluminium ne paraissent pas appartenir au système régulier.

L'acide chlorhydrique étendu ou concentré l'attaque au contraire énergiquement avec dégagement d'hydrogène ; il en est de même de l'acide chlorhydrique gazeux.

L'hydrogène sulfuré est sans influence.

Les lessives alcalines même étendues le dissolvent avec dégagement d'hydrogène et production d'aluminates ; l'eau de savon elle-même n'est pas inoffensive. Cependant M. Deville a constaté que le métal peut être projeté dans de la soude caustique fondue et portée au rouge sans provoquer de réaction.

L'aluminium s'unit facilement au cuivre avec dégagement de chaleur et formation d'alliages connus sous le nom de bronze d'aluminium. Mis en présence d'une solution de nitrate de plomb ou d'argent, il ne précipite pas le métal ; il n'en est pas de même avec des solutions alcalines ou ammoniacales d'oxyde de plomb ou d'argent : la réduction s'effectue aussitôt ; de même pour l'oxyde stanneux en solution potassique.

*Usages.* — Le métal de l'alumine n'a pas trouvé les applications étendues que l'étude de ses propriétés chimiques et physiques avait fait espérer. Son principal usage est actuellement la fabrication du bronze d'aluminium et de quelques menus objets d'ornement.

*Analyse.* — L'étincelle éclatant entre deux surfaces en aluminium donne les raies suivantes : 624,4 ; 623,4 ; 572,2 (assez vive) ; 569,5 (assez vive) ; 505,6 (assez vive) ; 466,2 (assez vive) ; 396,1 ; 394,4.

L'aluminium se reconnaît à sa solubilité dans l'acide chlorhydrique ; la solution donne avec l'ammoniaque un précipité gélatineux insoluble dans un excès de réactif, et qui, séché et calciné avec du nitrate de cobalt, laisse un résidu d'un beau bleu (voyez *Composés aluminiques*).

On dose toujours ce métal sous forme d'oxyde anhydre.

*Équivalent.* — Les considérations fondées sur l'isomérie et sur la densité de vapeur du chlorure démontrent la nécessité d'adopter pour l'oxyde la formule $[\mathrm{Al^2O^3}]$, $\mathrm{Al^2O^3}$. Le sulfate d'alumine anhydre prend alors la formule $[3\,\mathrm{SO^3}\,.\,\mathrm{Al^2O^3}]$, $3\,\mathrm{SO^3}\,.\,\mathrm{Al^2O^3}$. Si l'on détermine par la calcination les poids d'acide sulfurique et d'alumine combinés dans 100 de ce sel, connaissant la composition de l'acide sulfurique et sachant que le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide est égal à 1 : 3, on pourra calculer l'équivalent de l'alumine et partant l'équivalent du métal. Berzélius a trouvé ainsi $\mathrm{Al} = 13{,}67$, $\mathrm{Al} = 27{,}34$. Les nombres adoptés aujourd'hui ne s'écartent pas beaucoup de ceux-ci : $\mathrm{Al} = 13{,}75$ $\mathrm{Al} = 27{,}5$. La chaleur atomique est égale à 5,89325.

La densité de l'alumine cristallisée est égale à 3,97 ; comparée à celle de l'aluminium, elle conduit à la conséquence que le métal libre

et le métal combiné ne sont pas dans le même état (Dumas). Si, en se fondant sur l'analogie de l'aluminium avec le fer, on calcule le poids atomique de l'aluminium au moyen de sa densité 2,50 et du volume atomique du fer 7,2, on trouve le nombre 18 qui est exactement égal aux deux tiers du poids atomique adopté et qui conduirait à $Al\Theta$ pour l'oxyde. Il est probable que dans le sesquioxyde de fer le métal n'a pas non plus le même volume qu'à l'état de liberté.

## Gallium.

L'histoire de la découverte du gallium est un véritable roman, le roman d'un savant de génie. Par la manière dont elle a été amenée, par les difficultés qu'il a fallu surmonter pour isoler quelques milligrammes du nouveau métal, sans autre guide qu'une foi profonde dans des déductions théoriques, cette découverte laisse loin derrière elle celle des autres corps simples, qu'un hasard heureux a mis entre les mains d'expérimentateurs habiles et d'observateurs sagaces. Laissons parler l'auteur (Lecoq de Boisbaudran, *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. X, p. 100) :

« Depuis que je m'occupe de chimie, mon attention s'est toujours portée sur la question philosophique de la classification des éléments. Des rapports intéressants avaient été déjà signalés par plusieurs savants (en particulier par M. Dumas). Je m'attachai à découvrir de nouveaux rapprochements. Parmi les conclusions que l'on pouvait tirer de mes essais de classifications chimiques, se trouvait la possibilité de l'existence d'éléments inconnus venant remplir les places laissées vides dans les séries naturelles.

« Malgré l'importance que je ne pouvais m'empêcher d'attribuer aux hypothèses nées de mon imagination, je n'ai pas cru devoir les publier sans les avoir soumises au contrôle de l'expérience et sans avoir tenté des efforts sérieux pour leur faire produire des résultats positifs.

« La perfection actuelle de l'analyse chimique et le soin avec lequel ont été examinés presque tous les minéraux connus, ne donnent guère l'espérance de trouver de nouveaux éléments, comme cela pouvait se faire autrefois, dans des matières dont ils formaient une partie constituante essentielle ; il faut s'attendre à ne les rencontrer qu'à l'état de faibles traces disséminées au milieu de masses considérables de substances étrangères. »

C'est avec ces idées et guidé par des prévisions tirées surtout de considérations théoriques sur les raies spectrales, que le savant chimiste entreprit la tâche ardue de rechercher un corps simple inconnu dans la blende ou sulfure de zinc naturel. Ce sujet l'occupa

pendant quinze ans. Après plusieurs tentatives infructueuses et après avoir finalement mis en œuvre 52 kilogr. de blende de Pierrefitte, M. Lecoq de Boisbaudran aperçut, le 27 août 1875, entre trois et quatre heures du soir, les premiers indices de l'existence d'un nouvel élément qu'il a nommé *gallium*, en l'honneur de la France (Gallia). La quantité de métal contenue dans la petite goutte de liquide examinée lors de la première observation ne dépassait pas un 1/100 de milligramme. En 1878 on a vu figurer à l'Exposition universelle des plaques, des lingots et des cristaux de gallium pesant ensemble plus de 50 grammes. Cette belle conquête de l'esprit humain sur la matière fut annoncée à l'Académie des sciences le 20 septembre 1875.

*État naturel.* — Voici, par ordre de richesse décroissante, les matières premières examinées jusqu'à présent et qui ont fourni le gallium :

1° Blende noire de Bensberg (Rhin) ;
2° Blende jaune et transparente des Asturies,
3° Blende brune de Pierrefitte (Argelès) ;
4° Zinc en poudre et en grains (tuthies) de la Vieille-Montagne,
5° Cadmies de Corphalie.

Les crasses de zinc, la blende jaune de Mandesse (Gard), celle de Schwarzenberg, de Suède, la blende en bâtons de la Nouvelle-Montagne, la blende rubanée de la Vieille-Montagne, les galènes de Pierrefitte, les tuthies de Corphalie, les zincs laminés de la Vieille-Montagne, les calamines de Sardaigne et du Gard n'ont fourni que des traces de gallium ou des résultats tout à fait négatifs.

*Extraction.* — Le procédé suivant a été employé pour extraire les 50 à 60 grammes de gallium qui ont figuré en 1878 à l'Exposition universelle. C'est, à quelques perfectionnements pratiques près, celui qui a servi à l'auteur pour isoler les premiers milligrammes de produit.

Le minerai est, suivant sa nature, dissous dans l'eau régale, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Les blendes peuvent être préalablement grillées et traitées par une quantité insuffisante d'acide sulfurique ; la liqueur provenant de ce premier traitement est mise en contact, à tiède, avec un grand excès de zinc. On chauffe pendant douze à vingt-quatre heures. Il se forme un précipité gélatineux contenant du gallium, non adhérent aux lames de zinc, qu'on recueille sur des filtres. Après lavage, il est repris par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique et la liqueur est traitée une seconde fois par le zinc. Pour peu que le minerai soit de teneur raisonnable, le second précipité gélatineux donne les raies du gallium ; il est redissous dans l'acide chlorhydrique ; on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre et on chasse l'hydrogène sulfuré. La liqueur est ensuite précipitée par le carbonate de soude, en fractionnant et en s'arrêtant dès que la raie 417,0 cesse

d'être visible dans la solution chlorhydrique du précipité. Les oxydes ou sous-sels séparés par le carbonate de soude sont repris par l'acide sulfurique ; la solution est évaporée avec précaution jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus ou presque plus de vapeurs blanches sulfuriques. On laisse refroidir et l'on agite avec de l'eau qui dissout les bases au bout d'un temps plus ou moins long. La solution du sulfate à peu près neutre est additionnée de beaucoup d'eau et portée à l'ébullition ; le sous-sel de gallium qui se sépare est séparé par filtration à *chaud*[1].

Le précipité est dissous dans un peu d'acide sulfurique et la liqueur est additionnée d'un léger excès de potasse caustique qui redissout le gallium, d'abord précipité par elle, mais précipite le fer. On précipite après filtration l'oxyde de gallium par un courant d'acide carbonique.

L'oxyde est repris par le moins possible d'acide sulfurique ; on ajoute un excès d'acétate d'ammoniaque légèrement acide. puis on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré ; on étend d'eau et on porte à l'ébullition. La plus grande partie du gallium se sépare. On filtre à chaud et on lave à l'eau bouillante. Le précipité est repris par l'acide sulfurique, on ajoute un léger excès de potasse ; on filtre et on électrolyse la solution alcaline d'oxyde de gallium ainsi obtenue. La surface de l'électrode positive en platine doit être de deux à dix fois plus grande que celle de l'électrode négative. On règle le rapport des surfaces polaires suivant la concentration de la liqueur. Pour électrolyser 20 à 30 centimètres cubes de solution, 5 à 6 couples Bunsen du moyen modèle suffisent.

Le métal réduit recouvre la lame négative d'une couche fondue assez adhérente, qu'on isole en pressant entre les doigts la lame de platine sous l'eau tiède.

*Propriétés.* — Le gallium est un métal gris blanc, doué d'un bel éclat, mais se ternissant légèrement à l'air humide par suite d'une oxydation superficielle. La couleur et le brillant se modifient notablement au moment où le métal se solidifie. Liquide ou en surfusion, il offre une couleur blanc d'argent ; mais, si l'on touche un point de sa surface avec une trace de gallium solide, on voit se former une tache qui s'étend rapidement ; le métal en cristallisant alors prend une teinte bleuâtre très-prononcée et son éclat diminue. Son point de fusion a été trouvé égal à 30°,15. Il se maintient en surfusion avec une facilité remarquable et pour ainsi dire indéfiniment à la température ordinaire, en vase clos. Cette surfusion cesse au contact de la plus petite parcelle de gallium solide. Le métal offre alors la tendance la plus marquée à la cristalli-

1. Si l'on avait laissé trop d'acide sulfurique, ce sous-sel ne se séparerait pas ; il faudrait alors évaporer à sec et chasser une plus grande quantité d'acide sulfurique.

sation. En opérant sur des portions un peu notables de produit, il est facile d'isoler des cristaux volumineux et brillants appartenant au système orthorhombique.

Au-dessus de 30°,15 ou en surfusion, le gallium adhère au verre, sur lequel on l'étend aisément, sous forme d'un beau miroir blanc.

Au rouge vif et en présence de l'air, il ne se volatilise pas et ne s'oxyde que très-superficiellement.

La densité du métal solide à + 23° (relativement à l'eau à + 23°) est égale à 5,935.

La densité du métal en surfusion à + 24°,7 est égale à 6,069.

L'acide chlorhydrique le dissout à froid et plus rapidement à chaud avec un vif dégagement d'hydrogène. L'acide nitrique froid ne l'altère pas sensiblement; il le dissout à chaud mais lentement, avec dégagement de vapeurs rutilantes. Le gallium est soluble dans une lessive de potasse caustique, de l'hydrogène est mis en liberté; il ne décompose pas l'eau.

La réaction la plus remarquable du gallium est la formation de deux belles raies violettes : 417,0 (étroite et forte) ; 403,1 (étroite, bien marquée, mais moins forte que la première) lorsqu'une étincelle d'induction éclate à la surface d'une solution saline de ce métal. Elles ont tous les caractères de raies produites par le corps simple lui-même. Dans la flamme du gaz, on n'observe qu'une trace faible et fugitive de la raie violette la moins réfrangible. La raie 417,0 est caractéristique du gallium

*Équivalent.* — L'existence d'un alun gallo-ammoniacal conduit à adopter pour l'un des oxydes la formule $[Ga^2O^3]\ Ga^2O^3$ ; l'équivalent et le poids atomique se trouveront donc suffisamment établis par l'analyse d'un sel tel que l'alun de gallium et d'ammonium ou le nitrate de sesquioxyde.

En calcinant un poids connu de l'un ou l'autre de ces sels et en pesant le résidu d'oxyde, M. Lecoq de Boisbaudran a trouvé avec l'alun $Ga = 70,032$, avec le nitrate $Ga = 69,698$. Des considérations uniquement fondées sur une classification des éléments, établie d'après leurs propriétés et d'après les valeurs de leurs poids atomiques, conduisent l'auteur au nombre maximum 69,97 et au nombre minimum 69,66, dont la moyenne est 69,82.

D'autre part, étant supposés connus les trois spectres des métaux, aluminium, gallium, indium, on peut chercher l'équivalent du gallium en appliquant la loi spectrale d'après laquelle les variations des longueurs d'onde des raies correspondantes sont, pour une même famille naturelle, des fonctions très-simples des variations des poids atomiques. La comparaison des spectres des trois métaux précédents avec ceux des

trois métaux alcalins, potassium, rubidium, césium, conduit également au poids atomique 69,86.

Dans sa classification des éléments basée sur des principes analogues, M. Mendelejeff donne 68 pour le poids atomique du corps qui paraît correspondre au gallium et auquel le savant russe avait assigné d'avance la densité 5,9, trouvée depuis expérimentalement.

Le volume atomique du gallium est $\frac{69,9}{5,9} = 11,8$; il est donc presque égal à celui de l'aluminium $\frac{27,5}{2,5} = 11$.

La chaleur spécifique de l'élément liquide entre 120° et 13° est égale à 0,0802; celle du métal solide entre 23° et 12° est égale à 0,079. De même que pour d'autres métaux, tels que le plomb, le mercure, l'étain et le bismuth, les chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide ne diffèrent pas sensiblement. La chaleur de fusion est faible et égale à 1330 calories pour 1 atome ou 69,9 (Berthelot).

La chaleur atomique $69,9 \times 0,08 = 5,592$ (liquide)
ou $69,9 \times 0,79 = 5,52$ (solide)

se rapproche très-sensiblement de celles de l'aluminium (5,53), du glucinium (5,64), et du magnésium (5,88) qui ne vérifient que par à peu près la loi de Dulong et Petit.

**Métaux de la cérite : cérium, lanthane, didyme, et métaux de la gadolinite et de la samarskite de la Caroline du Nord : yttrium, erbium, terbium, etc.**

Ces six métaux entrent isolément ou mélangés deux à deux, trois à trois, etc., dans la composition de minéraux silicatés ou autres, tous assez rares, à l'exception de la cérite. En voici, selon Rammelsberg, la composition et les formules calculées d'après les nouveaux poids atomiques (les oxydes étant considérés comme des sesquioxydes). Avec les anciens poids atomiques qui dérivent des oxydes considérés comme protoxydes [$\mathfrak{R}O$], les expressions de ces minerais sont généralement plus simples; nous les donnons en regard.

Dans le tableau suivant, $\mathfrak{R}$ représente l'un quelconque des cinq métaux précédents, lorsque le même minerai en renferme deux ou un plus grand nombre; lorsqu'ils sont seuls, ils sont désignés par leurs symboles propres. Ta = tantale et niobium; Nb = niobium et tantale[1]; Ti = titane et thorium. M représente un métal diatomique.

1. Les acides niobique et tantalique ont pour formule $Nb^2O^5$; $Ta^2O^5$; l'acide tantalique répond à la formule $TaO^3$.

| Minéraux. | Formules nouvelles. | Formules anciennes. |
|---|---|---|
| Cérite | $2R^2O^3 . 3SiO^2 + 3Aq$ | $2MO . SiO^2 + Aq$ |
| Lanthanite | $R^2O^3 . 3CO^2 + 9Aq$ | $MO . CO^2 + 3Aq$ |
| Hamartite | $R^2Fl^6 . 2(R^2O^3 . 3CO^2)$ | $MFl^2 . 2(MO . CO^2)$ |
| Xénotime | $Y^2O^3 . Ph^2O^5$ (?) | $3(YO) . Ph^2O^5$ |
| Cryptolithe | $Ce^2O^3 . Ph^2O^5$ | $3(CeO) . Ph^2O^5$ |
| Yttrotantalite | $\left\{ \begin{array}{l} 5(2MO . Ta^2O^5 + 3Aq \\ 2(R^2O^3 . 3Ta^2O^5 + 3Aq \end{array} \right\}$ | $2MO . Ta^2O^5$ |
| Fergusonite | $\left\{ \begin{array}{l} m(3MO . Nb^2O^5) + xAq \\ n(3R^2O^3 . 3Nb^2O^5) + xAq \end{array} \right\}$ | $3MO . Nb^2O^5 + xAq$ |

| | m : n | x (en posant m = n = 1) |
|---|---|---|
| Du Groenland | 1 : 5 | 4/3 |
| Ytterbite jaune | 3 : 4 | 4 |
| — brune | 1 : 2 | 4 |
| Du Kärnafret | 1 : 4 | 7 |
| Tyrite | 3 : 5 | 4 |
| Céracite | 2 : 3 | 3 |

Polycrate $\left\{ \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} MO . Nb^2O^5 \\ n(R^2O^3 . 3Nb^2O^5) \end{array} \right\} \\ 4 \left\{ \begin{array}{l} MO . TiO^2 \\ (nR^2O^3 . 3TiO^2) \end{array} \right\} \end{array} \right\} + xAq$ $\quad \left\{ \begin{array}{l} MO . Nb^2O^5 \\ 4(MO . TiO^2) \end{array} \right\} + xAq$

| | | |
|---|---|---|
| Cristallisé | $n = 2$ | $x = 18$ |
| Compact | $n = 4$ | $x = 24$ |

Euxénite $\left\{ \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} m(MO . Nb^2O^5) \\ n(R^2O^3 . 3Nb^2O^5) \end{array} \right\} \\ n \left\{ \begin{array}{l} m(MO . TiO^2) \\ n(R^2O^3 . 3TiO^2) \end{array} \right\} \end{array} \right\} + xAq$ $\quad \left\{ \begin{array}{l} MO . Nb^2O^5 \\ 2(MO . TiO^2) \end{array} \right\} + xAq$

| | m : n | x |
|---|---|---|
| Alyö | 1 : 4 | 12 |
| Mörespär | 4 : 5 | 30 |
| Eydland | 5 : 4 | 18 |

Pyrochlore

1° De Miask $\left\{ \begin{array}{l} 60(NaFl) \\ 5 \left\{ \begin{array}{l} 12(MO . Nb^2O^5) \\ Ce^2O^3 . 3Nb^2O^5 \end{array} \right\} \\ 4 \left\{ \begin{array}{l} 12(MO . TiO^2) \\ Ce^2O^3 . 3TiO^2 \end{array} \right\} \end{array} \right\}$ $\quad \left\{ \begin{array}{l} 4(NaFl) \\ 5(MO . Nb^2O^5) \\ 4(MO . TiO^2) \end{array} \right\}$

2° De Crevig $\left\{ \begin{array}{l} 90(NaFl) \\ 5 \left\{ \begin{array}{l} 12(MO . Nb^2O^5) \\ Ce^2O^3 . 3Nb^2O^5 \end{array} \right\} \\ 4 \left\{ \begin{array}{l} 12(MO . TiO^2 \\ Ce^2O^3 . 3TiO^2 \end{array} \right\} \end{array} \right\}$ $\quad \left\{ \begin{array}{l} 6(NaFl) \\ 5(MO . Nb^2O^5) \\ 4(MO . TiO^2) \end{array} \right\}$

3° De Fredriksvärn $\left\{ \begin{array}{l} 12(NaFl) \\ \left\{ \begin{array}{l} 20(MO . Nb^2O^5) \\ Ce^2O^3 . 3Nb^2O^5 \end{array} \right\} \\ \left\{ \begin{array}{l} 20(MO . TiO^2) \\ Ce^2O^3 . 3TiO^2 \end{array} \right\} \end{array} \right\}$ $\quad \left\{ \begin{array}{l} NaFl \\ 2(MO . Nb^2O^5) \\ 2(MO . TiO^2) \end{array} \right\}$

4° De Kaiserstuhl $\left\{ \begin{array}{l} 21(NaFl) \\ \left\{ \begin{array}{l} 10(2MO . Nb^2O^5 \\ Ce^2O^3 . 3Nb^2O^5 \end{array} \right\} \end{array} \right\}$ $\quad \left\{ \begin{array}{l} 5(NaFl) \\ 3(2MO . Nb^2O^5 \end{array} \right\}$

Gadolinite $\left\{ \begin{array}{l} m(3MO . SiO^2) \\ n(R^2O^3 . SiO^2) \end{array} \right\}$ $\quad 3MO . SiO^2$

| | m : n |
|---|---|
| D'Hitteroö | 1 : 1 |
| D'Ytterlen | 3 : 2 |
| — | 1 : 3 |
| — | 5 : 6 |

Orthite . . . . . $\left\{\begin{array}{l} m\,(2\,M\Theta\,.\,Si\Theta^2) \\ n\,(2\,R^2\Theta^3\,.\,3\,Si\Theta^2) \end{array}\right\}$ $\left\{\begin{array}{l} m\,(2\,M\Theta\,.\,Si\Theta^2) \\ n\,(2\,R^2\Theta^3\,.\,3\,Si\Theta^2) \end{array}\right\}$

$m : n = 3 : 2$ (le plus souvent)

Yttrotitanite . . . . . $\left\{\begin{array}{l} 9 \left\{\begin{array}{l} 3\,(M\Theta\,.\,Si\Theta^2) \\ 2\,(M\Theta\,.\,Si\Theta^2) \end{array}\right. \\ 4 \left\{\begin{array}{l} 3\,(R^2\Theta^3\,.\,3\,Si\Theta^2) \\ 2\,(R^2\Theta^3\,.\,3\,Ti\Theta^2) \end{array}\right. \end{array}\right.$

Tschewkinite. . . . . $\left\{\begin{array}{l} 5 \left\{\begin{array}{l} 3\,(M\Theta\,.\,Si\Theta^2) \\ 2\,(M\Theta\,.\,Si\Theta^2) \end{array}\right. \\ 4 \left\{\begin{array}{l} 3\,(R^2\Theta^3\,.\,3\,Si\Theta^2) \\ 2\,(R^2\Theta^3\,.\,3\,Ti\Theta^2) \end{array}\right. \end{array}\right.$

Le cérium, le lanthane et le didyme se trouvent mélangés dans la cérite, minéral relativement abondant et qui sert généralement à la préparation de leurs composés. Wœhler a isolé les métaux de la cérite sous forme d'un mélange dans lequel le cérium dominait, par la réduction au moyen du sodium des chlorures anhydres fondus avec du chlorure de potassium. Après refroidissement, il a trouvé dans la gangue saline des grenailles et une poudre grise, métallique. Les grenailles possédaient un éclat métallique, une couleur comprise entre celle du fer et celle du plomb; elles étaient malléables, d'une densité égale à 5,5 à 12°. Ce métal se ternit à l'air en devenant bleu; il décompose l'eau à 100° et se dissout dans les acides étendus avec dégagement d'hydrogène; au rouge faible, il prend feu et brûle avec éclat et quelquefois avec une sorte d'explosion. Le cérium en poudre s'enflamme au-dessous de 100° (Wœhler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 251).

L'yttrium accompagne toujours l'erbium et souvent les oxydes de lanthane, de didyme et de cérium. L'yttria est plus abondante que l'erbine.

Les minerais de ces métaux sont toujours très-rares. L'yttrium et l'erbium n'ont encore été isolés qu'à l'état de poudres noirâtres et très-impures, par l'électrolyse des chlorures fondus.

L'existence d'une terre jaune ou terbine, accompagnant l'yttria incolore et l'erbine rose, dans la samarskite et dans la gadolinite, fut annoncée par Mosander, puis niée par Berlin, Bahr et Bunsen, Clève et Hoglund. Elle a été démontrée avec certitude dans ces derniers temps par MM. Marc Delafontaine et Marignac. Le poids atomique du terbium qui prendra désormais définitivement rang dans la liste des éléments, serait, d'après Marignac, égal à 99 ou à 148,5 suivant que l'on adoptera la formule $Te\Theta$ ou $Te^2O^5$ pour l'oxyde.

Les dernières recherches de M. Delafontaine et de M. Nilson tendent à prouver que la terbine n'est pas la seule terre jaune de ces minéraux; l'avenir décidera si le décipium, le scandium, le philippium, l'ytter-

bium, ont réellement une existence propre; pour le moment nous ne pouvons qu'effleurer cette question, qui est encore à l'étude.

| | Poids atom. nouveaux. | Poids atom anciens. | Chaleur spécifique. | Chaleur atom. nouvelle. | Chaleur atom. ancienne. |
|---|---|---|---|---|---|
| Cérium Ce. . . . . | 138 | 92,0 | 0,04479 | 6,18 | 4,12 |
| Lanthane La. . . . | 139 | 92,8 | 0,04485 | 6,23 | 4,16 |
| Didyme Di. . . . . | 144,78 | 96,0 | 0,04563 | 6,60 | 4,38 |
| Yttrium Y. . . . . | 92,5-89,6 | 61,7 | ? | ? | ? |
| Erbium Er. . . . . | 162-170,6 | 112,6 | ? | ? | ? |

Lorsqu'on fait éclater de fortes étincelles sur le chlorure de cérium, on obtient les raies : 551,1; 540,9; 539,2; 535,2 (assez vive); 527,3 (assez vive); 471,3; 462,8 (assez vive); 457,3 (assez vive); 456,2 (vive, double); 452,7 (vive, double); 447,1; 446,0 (assez vive); 441,9; 439,6 429,1; 428,9.

Avec de fortes étincelles dans les chlorures de lanthane et de didyme on a : 545,4 (faible, La); 530,3 (faible, La); 518,7, La; 518,2 (assez vive, La); 512,95 (faible, Di); 494,4, Di; 492,1 (assez vive, La); 490,1, Di; 489,9 (assez vive, La); 488,25, Di; 469,1, La; 466,3 (assez vive, La); 462,0, La; 457,95 (assez vive, La); 455,75 (assez vive, La); 452,5 (assez vive, La); 443,0, La; [438,25; 435,4; 433,0; 429,5; 428,6, assez vives, La]; [426,8; 419,6; 415,15; 412,1; 408,16; 407,65, La].

De fortes étincelles dans le chlorure d'yttrium donnent : 619,05 (assez vive); 613,1; 600,25; 598,65; (assez vive); 597,07 (assez vive); 566,2 (assez vive); 552,65; 549,6 (assez vive); 546,6; 540,2 (assez vive); 520,5 (assez vive); 519,95 (assez vive).

De fortes étincelles dans la solution de chlorure d'erbium donnent : 622,1 (assez vive); 615,8; 600,4; 598,25 (assez vive); 558,75; 555,5 (assez vive); 547,6 (assez vive); 535,2; 533,4; 478,58.

### Thorium.

Nous n'avons rien à ajouter d'essentiel à ce qui a été dit à propos de cet élément dans les généralités sur les métaux terreux (voyez p. 643). Il a été découvert en 1828 par Berzélius dans la thorite, qui contient 57 pour 100 de thorine (oxyde de thorium, $ThO^2$) unie à de l'acide silicique et accompagnée de chaux, de magnésie, d'oxydes de fer, de manganèse, d'urane, de plomb, d'étain, avec un peu d'alcali et de l'eau. L'orangite est un minéral analogue; il contient 71 pour 100 de thorine. La thorine accompagne encore l'yttria et le cérium.

De fortes étincelles dans le chlorure de thorium donnent : 439,2 (assez vive); 438,1 (assez vive); 428,1 (assez vive); 427,7

# CHAPITRE X

## QUATRIÈME FAMILLE — MOLYBDÈNE ET TUGNSTÈNE

Le molybdène et le tungstène sont des métaux peu abondants ; ils se rapprochent tant au point de vue physique que par leurs caractères chimiques.

Les métaux libres sont très-réfractaires et fondent à des températures supérieures à celles qui permettent de liquéfier le platine; encore n'est-ce qu'en se carburant. La densité du molybdène est à peu de chose de près la moitié de celle du tungstène: les poids atomiques étant également dans un rapport très-voisin de 1 : 2, il en résulte que les volumes atomiques sont presque égaux.

| | Poids atom. | Densité. | Volume atom. | Chaleur spéc. | Chaleur atom |
|---|---|---|---|---|---|
| Molybdène. . . . . | 96 | 8,6 | 11,1 | 0,0722 | 6,93 |
| Tungstène . . . . . | 184 | 18,2 | 10,0 | 0,0336 | 6,14 |

Ils sont tous les deux blancs ou gris d'acier, durs et cassants, combustibles au rouge, mais inaltérables à l'air à la température ordinaire; ils ne décomposent l'eau que *difficilement* et sont peu attaquables par les acides, excepté par l'acide azotique, qui les convertit en acides molybdique et tungstique; ils brûlent dans le chlore, dans la vapeur de brome ou dans la vapeur d'iode.

Leurs combinaisons appartiennent souvent aux mêmes types.

Leurs oxydes et leurs chlorures sont facilement réductibles par l'hydrogène.

### Molybdène.

On trouve dans les formations granitiques les plus anciennes, gneiss, granite, quartz, des veines ou des amas d'une substance noire, tendre et assez semblable au graphite, par son aspect et par son éclat; elle est associée aux minerais d'étain, de cuivre et de fer (Suède, Norvège, Saxe, Altenburg) et fut anciennement confondue avec la plombagine.

L'examen de ce minéral, connu sous les noms de *molybdénite*, de *molybdänglanz*, de *wasserblei*, fournit à Scheele, en 1778[1], une nouvelle terre acide (wasserbleisaüre). Un peu plus tard, 1782, un autre chimiste suédois, Hjelm, parvint à extraire le métal de cette terre; il lui donna le nom de *molybdène*, dérivé de μολύβδαινα, graphite, et la terre acide de Scheele prit celui d'acide molybdique.

*État naturel.* — Le molybdène se rencontre principalement dans le sulfure naturel [$MoS^2$] $MoS^2$, et sous forme de molybdate de plomb ou plomb jaune. Ce dernier minerai forme des couches ou des filons dans les étages supérieurs des calcaires de transition (Bleiberg, Forstenkirchen et Garmisch dans la Haute-Bavière).

*Préparation.*—Wœhler et V. Uslar (*Annalen der Chimie und Pharmacie*, t. XCIV, p. 256) ont isolé le molybdène métallique par la réduction des chlorures de molybdène au moyen de l'hydrogène; la réaction se fait dans un tube en verre chauffé au rouge, contre les parois duquel le métal se dépose sous la forme d'un miroir brillant, d'une couleur un peu plus claire que celle de l'acier; l'enduit se détache facilement et offre une certaine malléabilité. D'après le même auteur, l'acide molybdique chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène se convertit en lames qui ont la couleur de l'argent mat et paraissent avoir subi une fusion.

M. Debray s'est servi d'une méthode à peu près semblable en prenant quelques précautions spéciales pour éviter l'action du métal réduit sur les parois siliceuses du tube (*Bulletin de la Société chimique de Paris* t. X, p. 152).

On commence par préparer l'acide molybdique pur et compact en sublimant l'acide ordinaire dans un tube de platine; les aiguilles très-légères que l'on obtient ainsi sont transformées en molybdate d'ammoniaque que l'on calcine avec ménagement, ce qui fournit un acide dense. Vient ensuite la transformation de cet acide, qui est volatil, en oxyde inférieur, rouge et fixe; elle s'opère en chauffant dans un courant d'hydrogène, à la plus basse température possible; la réduction est enfin achevée dans un tube de porcelaine non vernissé, à une température très-élevée. Comme dans ces conditions de température le molybdène attaque et réduit la porcelaine partout où il la touche, il est nécessaire d'employer des nacelles de platine. L'alliage des deux métaux ne s'opère qu'aux points de contact et superficiellement. Il convient aussi d'éviter l'usage de bouchons de liège, susceptibles de se décomposer par la chaleur en fournissant des gaz carburés, qui peuvent convertir le métal en carbure.

1. Scheele, *Opuscula Chemica et Physica*, t. I, p. 200, 1788. — Hjelm, *Annales de Crelle*, 1790, 1791, 1792, 1794.

Cette opération donne l'élément sous forme de petits grains de couleur grise.

M. Debray n'a réussi à fondre le molybdène qu'en le chauffant dans un creuset de charbon, bien entouré d'un autre creuset en chaux vive bien fermé, avec le concours de la flamme du chalumeau oxyhydrique, c'est-à-dire à une température bien supérieure à celle de la fusion du platine. Dans cette expérience le métal fixant 3 à 4 pour 100 de carbone, on ne peut encore affirmer que cette fusibilité à température très-élevée appartient en propre au molybdène pur.

Le molybdène ainsi obtenu est presque aussi blanc que l'argent; il raye le verre et la topaze et ne peut être poli ni par la lime ni par la poudre de bore.

Sa densité est égale à 8,6.

Sa chaleur spécifique, mesurée par Regnault avec le métal pulvérulent, est égale à 0,07218.

Inaltérable à l'air à la température ordinaire, il brûle sans flamme lorsqu'on le chauffe à une haute température et émet des vapeurs blanches d'acide molybdique. Si la calcination est dirigée avec précaution, on le voit d'abord passer à l'état d'oxyde brun.

Il décompose faiblement l'eau à une température élevée.

Les acides chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique étendus sont sans action.

L'acide azotique le convertit facilement en acide molybdique, surtout à chaud.

L'azotate de potasse fondu l'oxyde énergiquement avec production de molybdate de potasse.

Les alcalis, même fondus, l'attaquent peu et lentement.

Le chlore se combine directement avec le molybdène à chaud et donne un pentachlorure $[MoCl^5]$ $Mo^2Cl^5$.

Le métal libre n'a pas d'application.

*Analyse.* — Avec de fortes étincelles dans le chlorure on peut observer les raies suivantes : 602,9 (assez vive); 588,7 (assez vive); 585,7; 556,9 (assez vive); 553,1 (assez vive); 550,5.

Les composés de molybdène chauffés sur le charbon, dans la flamme de réduction, avec du carbonate de soude, donnent *difficilement* une poudre grise métallique.

L'essai suivant permet de reconnaître aisément les composés molybdiques. On mélange quelques parcelles de produit avec du carbonate de soude à moitié effleuri; le mélange placé dans une spirale faite avec un fil *mince* de platine est chauffé pendant quelques instants au rouge blanc dans la flamme d'un bec Bunsen; le produit calciné est délayé dans un peu d'eau et l'on humecte avec la solution ainsi obtenue des

bandelettes minces de papier à filtre. Celles-ci donneront les réactions suivantes : 1° coloration rouge-brun par le cyanure jaune, après avoir été humectées avec de l'acide chlorhydrique ; 2° coloration bleue par une solution de protochlorure d'étain ; 3° coloration brune par l'action successive du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique.

Le molybdène se dose généralement à l'état de sulfure $[MoS^2]\ MoS^2$, que l'on obtient en précipitant ses solutions par l'hydrogène sulfuré.

*Équivalent.* — L. Svanberg et H. Struve ont mesuré l'équivalent du molybdène en analysant le sulfure ; Berlin a analysé le molybdate d'ammoniaque.

Ces expérimentateurs ont trouvé $Mo = 46$, $Mo = 92$.

M. Dumas, en réduisant l'acide molybdique par l'hydrogène, obtint le nombre $Mo = 48$, qui fut confirmé par les expériences de M. Debray faites d'après la même méthode et par l'analyse du molybdate d'argent (Debray a trouvé de 48,04 à 47,84 pour l'équivalent du molybdène).

Nous adopterons donc $Mo = 96$, $Mo = 48$.

La densité de vapeur du chlorure de molybdène qui correspond à 2 volumes pour la formule $MoCl^5$, ainsi que la chaleur spécifique 0,0722, conduisent à un poids atomique double de l'équivalent ; la chaleur atomique devient ainsi 6,93.

Les molybdates neutres renfermant, comme les sulfates, 3 atomes d'oxygène dans l'acide pour 1 atome dans la base, la formule de l'acide molybdique, d'où l'on déduit l'équivalent par analyse, ne peut être que $MoO^3$ ou un multiple par un nombre entier de cette expression.

### Tungstène.

L'acide tungstique fut découvert par Scheele en 1781 ; il l'isola pour la première fois d'un minéral suédois, le *tungstein*, *schwerstein* ou *scheelin calcaire* qui est du tungstate de chaux. En 1785 les frères d'Elhuyart retirèrent le même produit du wolfram ou tungstate de fer et de manganèse et donnèrent au métal qu'ils parvinrent à préparer le nom de *wolfram*. Les noms de tungstène et de tungsten sont usités en France et en Angleterre pour désigner le métal ; en Allemagne on a préféré celui de wolfram [1].

Le wolfram est le minerai le plus souvent employé pour la préparation des composés de tungstène ; il se trouve en cristaux en Bohême (Zinnwald), en Saxe, à Anhalt, au Hartz, ainsi qu'en Angleterre, en France et dans l'Amérique du Nord. Sa composition varie au point de

1. Scheele, *Opuscula Chemica et Physica*, t. II, p. 119. — Frères d'Elhuyart, *Décomposition chimique du wolfram*. Halle, 1786.

vue du fer et du manganèse, mais elle peut toujours être représentée par la formule générale [$\mathbb{W}\Theta^3 . \mathbb{R}\Theta$], $WO^3 . RO$, dans laquelle $\mathbb{R}$ ou R tient la place de $\mathbb{F}e$, $\mathbb{M}n$ ou de Fe, Mn. Les rapports les plus fréquents sont $\frac{\mathbb{F}e\Theta}{\mathbb{M}nO} = \frac{2}{3}$ et $\frac{\mathbb{F}e\Theta}{\mathbb{M}nO} = \frac{4}{1}$.

*Préparation.* — Le tungstène s'obtient sans peine par la réduction de l'acide tungstique ou du tungstate acide de potasse au moyen de l'hydrogène, au rouge vif.

Wœhler et V. Uslar dirigent à travers un tube en verre porté au rouge un mélange d'hydrogène sec et de vapeurs de chlorure rouge $\mathbb{W}Cl^4$ ou d'oxychlorure jaune [$\mathbb{W}\Theta^3 . \mathbb{W}Cl^6$]. Le métal ainsi réduit se dépose contre les parois sous la forme d'un miroir brillant et compact, de couleur gris d'acier foncé; il est dur et cassant, combustible à une température élevée, inattaquable par tous les acides, même par l'eau régale, et par les lessives alcalines, mais soluble dans un mélange de potasse caustique et d'hypochlorite de soude.

*Propriétés.* — Le tungstène séparé de l'acide tungstique est une poudre d'aspect métallique, plus réfractaire que le molybdène; on ne peut le fondre qu'en le carburant et sous l'influence de l'arc voltaïque. La densité du métal est double de celle du molybdène et égale à 18,0 environ.

Sa chaleur spécifique est égale à 0,0334.

L'oxygène et le soufre ne l'attaquent qu'à une température élevée.

Le chlore, le brome et l'iode s'unissent avec lui sous l'influence d'une température modérée, en développant beaucoup de chaleur; l'acide azotique le convertit en acide tungstique; les acides sulfurique et chlorhydrique n'ont qu'une action très-faible.

La potasse caustique en solution concentrée et chaude le dissout avec dégagement d'hydrogène.

On voit qu'il existe quelques différences, au point de vue chimique, entre le métal obtenu par la réduction de l'acide ou du tungstate acide et celui plus compact obtenu avec les chlorures par le procédé de MM. Wœhler et V. Uslar. Il est probable qu'elles dépendent d'une impureté.

*Analyse.* — Avec de fortes étincelles dans le chlorure on peut observer les raies suivantes : 551,3 (assez vive); 549,1; 522,3 (assez vive); 505,3 (assez vive); 488,7; 484,2 (assez vive).

Les composés de tungstène se comportent comme ceux du molybdène avec le carbonate de soude dans la flamme de réduction

Traités comme il a été dit pour le molybdène, ils donnent sur les bandelettes de papier les réactions suivantes : 1° coloration nulle avec le cyanure jaune; 2° coloration bleue avec le sel d'étain; 3° coloration

chant. Les résultats s'accordent pour la v
$Y_1 = 92$. Dans les tungstates neutres le r
base et celui de l'acide est égal à 1/3, d'o
ner à l'acide tungstique la formule $WO^3$ o

La chaleur atomique pour $W = 184$ est

# CHAPITRE XI

## CINQUIÈME FAMILLE — VANADIUM, NIOBIUM, TANTALE

Le vanadium, le niobium et le tantale se rapprochent par le type particulier de leurs oxydes acides $R^2O^5$, type qui les range à côté de l'acide phosphorique $Ph^2O^5$. Certains composés naturels cristallisant avec la même forme ne diffèrent, du reste, entre eux que par la substitution de l'acide vanadique à l'acide phosphorique; telles sont la vanadinite et la pyromorphite :

$$3(V^2O^5 . 3PbO) . PbCl^2; \quad 3(Ph^2O^5 . 3PbO) . PbCl^2.$$

Des relations d'isormophisme très-remarquables mises en lumière par les beaux travaux de M. Marignac tendent à établir, au moins pour l'un des métaux de cette famille, le niobium, un lien avec les métaux de la famille du tungstène et de celle du titane. Les métaux de la cinquième famille serviraient ainsi de trait d'union entre ceux de la quatrième et de la sixième. Les relations dont il s'agit sont fondées sur l'isomorphisme des fluotitanates, des oxyfluoniobates et des oxyfluotungstates. Les formules suivantes montrent, en effet, que les groupements $TiFl^4$, $NbOFl^3$ et $WO^2Fl^2$ peuvent se substituer l'un à l'autre dans des combinaisons, sans en altérer la forme :

Sont isomorphes entre eux les composés :

$$2KFl . TiFl^4 . H^2O; \quad 2KFl . NbOFl^3 . H^2O; \quad 2KFl . WO^2Fl^2 . H^2O.$$

Sont également isomorphes entre eux les composés :

$$CuFl^2 . TiFl^4 . 4H^2O; \quad CuFl^2 . NbOFl^3 . 4H^2O; \quad CuFl^2 . WO^2Fl^2 . 4H^2O.$$

En d'autres termes, $NbO$ équivaut à $TiFl^4$ et $WO^2$ équivaut à $TiFl^2$, au point de vue de l'isomorphisme et des substitutions.

Les métaux de cette famille sont peu connus à l'état de liberté; le vanadium, qui est le mieux étudié des trois, n'a pu être isolé tout à fait pur; tous trois sont fort rares et n'ont pas d'application. On emploie depuis peu les composés vanadiques dans l'impression des tissus, pour développer le noir d'aniline.

### Vanadium.

En 1801, Del Rio, professeur de minéralogie à Mexico, crut reconnaître dans le plomb brun de Zimapan l'existence d'un métal distinct du chrome et de l'uranium; il lui donna le nom d'*érythronium*, à cause de la belle couleur rouge que prenaient ses sels sous l'influence du feu et des acides (Lettre de Alex. de Humboldt à l'Institut, datée de Mexico le 2 messidor an XI (21 juin 1803), *Gilberts Annalen*, t. XVIII, p. 122). Un peu plus tard il revenait sur son opinion et décrivait le plomb brun de Zimapan comme un chromate basique de plomb, contenant 80,72 d'oxyde de plomb et 14,80 d'acide chromique (*Annale de Ciencias naturales de Madrid*, 1804). En 1805, Collet Descostils émit la même opinion en publiant dans les *Annales de Chimie*, t. LIII, p. 268, l'*Analyse de la mine brune de plomb de Zimapan au Mexique, envoyée par A. Humboldt et dans laquelle Del Rio dit avoir découvert un nouveau métal*. Est-ce à la suite d'une correspondance échangée avec Descostils que Del Rio était revenu sur sa première idée? C'est ce qu'il nous est impossible de décider.

Sefström, en 1830, isola un nouveau métal d'un fer et des scories d'affinage de Taberg; il lui donna le nom de *vanadium*. Voici dans quelles circonstances fut faite cette découverte : Rinmann avait indiqué un procédé pour reconnaître un fer cassant à froid, procédé consistant à rechercher si par le traitement à l'acide chlorhydrique il reste ou non une poudre noire insoluble. En examinant par cette méthode le fer de Taberg considéré comme exceptionnellement doux et tenace, il fut étonné d'y observer à un degré marqué la réaction des fers cassants (résidu pulvérulent noir, après dissolution dans l'acide chlorhydrique). L'étude plus approfondie de cette poudre noire le conduisit à en isoler un élément se rapprochant à la fois du chrome et de l'uranium.

Peu de temps après la publication du travail de Sefström, Wœhler reconnut la présence du même métal dans le minerai de Zimapan apporté par Humbolt, montrant ainsi que Del Rio avait eu tort de revenir sur ses pas.

*État naturel.* — Tout en restant un métal très-rare, le vanadium a été rencontré en petites quantités dans un assez grand nombre de produits variés du règne minéral. On a signalé sa présence : dans la vanadinite ou mine brune de plomb : vanadate de plomb associé au chlorure de plomb; dans le fer de Taberg et les scories d'affinage de ces fers (Sefström); dans certaines pechblendes (uranpecherz) impures contenant de l'arsenic, du cuivre, du fer, du plomb, du zinc et du cobalt, à Joachimstahl et à Johann-Georgenstadt (Wœhler, *Annalen*

*der Chimie und Pharmacie*, t. XLI, p. 345) ; quelques onces ont fourni près de 1 gramme d'acide vanadique.

Schubin a trouvé le vanadium dans les minerais, la fonte brute cuivrifère et les cuivres noirs provenant du gouvernement de Perm ; la fonte contenait près de 2 pour 100 de vanadium pour 76 de fer et 12,5 de cuivre ; le cuivre noir renfermait 1,21 pour 100 de vanadium pour 90,5 de cuivre et 6,17 de fer ; les grès cuivrifères dans lesquels on reconnaissait au microscope des grains de vanadate de cuivre donnaient en certains endroits 0,53 pour 100 de vanadium.

Roscoe a retiré la matière première qui a servi à son beau travail sur le vanadium (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, *Suppléments*, t. VI, p. 77 ; t. VII, p. 70 ; t. VIII, p. 95) d'un résidu de l'exploitation métallurgique de couches cuivrifères contenues dans les grès inférieurs et keupriens du trias, à Alderby et à Mattram-Saint-Andrews, dans le Cheshire. Les couches horizontales de ce grès contiennent de la malachite, de l'azurite, de la galène, des traces d'argent, des oxydes noirs de cobalt et de nickel, de la pyrolusite, de l'oxyde brun de fer et du sulfate de baryte. Là où se rencontre le vanadium, le grès est tendre et a une couleur claire. Le minerai était pulvérisé et épuisé par l'acide chlorhydrique ; la liqueur oxydée par une addition de chlorure de chaux était précipitée par un lait de chaux ; le précipité contenait de l'oxyde de plomb, de l'oxyde de fer, de l'acide arsénique et de l'acide vanadique (2 pour 100), tandis que la liqueur retenait le nickel, le cobalt et le cuivre.

En préparant l'aluminate de soude avec la bauxite (alumine hydratée avec oxyde de fer), M. H. Deville a vu se déposer, dans une solution conservée longtemps en flacons fermés, des cristaux octaédriques, incolores, et donnant une solution rouge, avec dégagement de chlore, lorsqu'on les traitait par de l'acide chlorhydrique. Ces cristaux renfermaient : phosphate neutre de soude 95,4, vanadate de soude neutre 4,6 (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LXI, p. 309). Le même savant a reconnu la présence du vanadium dans la cryolithe (0,00018), dans le rutile (0$^{gr}$,323 pour 100), dans la cérite de Batnas (traces).

M. Beauvallet a trouvé le vanadium dans les argiles des environs de Paris (Gentilly) et M. Terreil dans les argiles réfractaires de Forges-les-Eaux. Ces exemples suffisent pour montrer la grande diffusion de ce métal.

*Préparation.* — L'extraction du vanadium est une opération très-délicate et qui a exercé la sagacité de beaucoup de savants. La matière première qui sert directement ou indirectement est toujours l'acide vanadique, dont nous étudierons plus tard la séparation et la purification. Un mélange intime d'acide vanadique et de charbon chauffé au rouge

dans un courant de chlore fournit un liquide volatil considéré pendant longtemps comme du perchlorure de vanadium, mais qui contient de l'oxygène et répond à la formule $V\Theta Cl^3$, comme l'a montré Roscoe. C'est avec ce produit que l'on a tenté la séparation du métal. Berzélius chauffait l'oxychlorure avec du gaz ammoniac et n'obtenait que l'azoture de vanadium. La poudre noire qu'il isolait par l'action du potassium sur l'acide vanadique, à haute température, était un mélange d'oxydes inférieurs.

Schafarik[1] indique comme le meilleur procédé pour obtenir le vanadium métallique de faire passer à travers un tube de verre chauffé au rouge de l'hydrogène chargé de vapeurs de chlorure (oxychlorure $V\Theta Cl^3$) de vanadium ; le tube se revêt d'une croûte miroitante du côté du verre, cristalline, d'un gris de fer foncé avec reflets métalliques brunâtres de l'autre côté. D'après Roscoe, ce produit n'est pas du vanadium, mais seulement un mélange d'oxychlorures moins riches en chlore. Après avoir dit quelques mots des tentatives infructueuses ou erronées, entrons dans quelques détails sur l'expérience de M. Roscoe qui a fourni à ce chimiste éminent sinon du vanadium tout à fait pur, au moins un produit très-approché. Pour atteindre le but, on doit renoncer à l'emploi de toute substance contenant de l'oxygène, oxydes ou oxychlorures. L'auteur réduit au rouge vif le bichlorure de vanadium, $VCl^2$, par l'hydrogène pur et sec, dans un tube en porcelaine. L'opération dure de 40 à 80 heures, pour décomposer entièrement 3 à 4 grammes de chlorure; comme pendant ce long temps les moindres traces d'humidité ou d'air diffusées dans l'atmosphère du tube finiraient par oxyder le produit, il est indispensable, si l'on veut réussir, de ne négliger aucune précaution : purification complète et dessiccation absolue du gaz hydrogène, élimination des moindres traces d'oxygène par son passage à travers une colonne de platine spongieux chauffée, joints aussi parfaits qu'on peut les réaliser, telles sont les principales indications à remplir. Malgré cela, dans beaucoup d'expériences, le métal obtenu n'absorbait en passant à l'état d'acide vanadique que 49 à 67 pour 100 d'oxygène, au lieu de 78 qu'exige la théorie.

La figure 278 représente le tube dans lequel s'opère la réduction du chlorure et le dépositif imaginé par l'auteur pour éviter la présence de l'air et de l'humidité. Lorsque le tube en porcelaine ED, luté extérieurement, est porté au rouge vif dans sa partie D, et lorsque tout l'air est expulsé par un courant d'hydrogène pur et sec, entrant en G et sortant en A, on brise la pointe du petit tube B contenant les cristaux de bichlorure, et en renversant celui-ci, on fait tomber le produit dans la

1. *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LV, p. 484.

elle C que l'on amène dans la partie chaude en tirant à soi le fil de fine HE. F est un manchon en verre rempli de paraffine pour rendre perméables les joints en caoutchouc.

Fig. 278. — Préparation du vanadium (Roscoe).

Le bichlorure de vanadium servant dans cette expérience se prépare de la manière suivante : 1° l'acide vanadique $V^2O^5$ est converti en oxychlorure par l'action combinée du chlore et du charbon; 2° l'oxychlorure est transformé en azoture $VAz^2$ par l'action de l'ammoniaque gazeuse et la calcination du produit formé; 3° l'azoture est changé en tétrachlorure $VCl^4$ par l'action du chlore sec au rouge. Ce même produit s'obtient plus simplement en dirigeant les vapeurs d'oxychlorure mélangées à du chlore à travers un long tube chauffé au rouge et rempli de charbon pur; 4° le tétrachlorure est enfin partiellement réduit par l'hydrogène au rouge sombre et converti en bichlorure solide et cristallisé $VCl^2$, qui est traité comme nous l'avons vu plus haut.

Ainsi préparé, le vanadium métallique se présente sous la forme d'une poudre gris clair; au microscope elle est d'apparence cristalline, blanc d'argent et douée d'éclat métallique. La poudre ne s'agglomère pas par une forte compression et n'est pas magnétique. Sa densité à 15° est égale à 5,5. Le vanadium métallique ne s'altère pas à la température ordinaire dans l'air sec ou humide; on peut le mouiller plusieurs fois avec de l'eau et le sécher dans le vide sans observer la moindre augmentation de poids. Chauffé rapidement dans l'oxygène ou projeté dans une flamme, il brûle en belles gerbes d'étincelles. Chauffé avec précaution, il brûle à l'air et se convertit d'abord en un oxyde brun qui, réchauffé à l'air, subit une nouvelle combustion accompagnée d'incandescence et donne le tritoxyde noir, puis le tétroxyde bleu et enfin le pentoxyde ou acide vanadique.

L'acide chlorhydrique froid ou chaud n'attaque pas le vanadium.

L'acide sulfurique étendu ou concentré est sans action à froid; l'acide concentré le dissout à chaud en se colorant en jaune vert; l'acide fluorhydrique le dissout lentement, en dégageant de l'hydrogène et en donnant une liqueur verte. L'acide azotique à n'importe quel degré de dilution l'oxyde et fournit une liqueur bleue, en dégageant des vapeurs nitreuses. Une lessive de soude n'agit ni à froid ni à chaud; mais si l'on introduit la poudre métallique dans la soude caustique en fusion, il se dégage de l'hydrogène et il se forme du vanadate.

La poudre métallique obtenue par réduction contient toujours une certaine quantité d'hydrogène allant quelquefois jusqu'à 1,3 pour 100.

Le vanadium brûle dans le chlore et se change en tétrachlorure; il absorbe l'azote à chaud et se combine directement avec lui sous forme d'azoture de couleur bronze. Le métal réduit à une température élevée la silice du verre et de la porcelaine et forme un siliciure; il s'allie également au platine.

Roscoe a obtenu par sa méthode un produit renfermant 95 pour 100 de métal pur.

*Usages.* — Nuls.

*Analyse.* — Avec de fortes étincelles dans le chlorure, on obtient les raies suivantes : 611,9; 608,9; 603,9; 572,5; 569,7 (faible); 445,9 (faible); 440,7; 438,9 (faible); 438,4; 437,9.

Un mélange de composé vanadique, de carbonate de soude et de salpêtre chauffé au rouge vif sur une spirale mince de platine, dans la flamme d'un bec Bunsen, donne une masse fondue jaune clair dont la solution, acidulée avec de l'acide acétique, précipite en jaune par le nitrate d'argent. La même perle dissoute et évaporée avec de l'eau régale fournit une solution jaune passant au bleu après addition de sel d'étain. Si la perle renferme passablement d'acide vanadique, elle donne une coloration brun-jaune par l'acide chlorhydrique concentré.

Avec le borax, les composés vanadiques donnent au feu d'oxydation une perle jaune-verdâtre devenant verte au feu de réduction (Bunsen).

On dose le vanadium à l'état d'acide vanadique ou de sesquioxyde $V^2O^3$ produit en réduisant l'acide vanadique par l'hydrogène.

*Équivalent.* — L'équivalent du vanadium se détermine très-exactement par la réduction de l'acide vanadique au moyen de l'hydrogène; la réaction est très-nette et donne des résultats constants, comme le montrent les nombres trouvés par Berzélius comparés à ceux de Roscoe pour la perte éprouvée. La valeur du poids atomique ne dépend donc pas de l'expérience, mais de la formule attribuée à l'acide vanadique. On est tombé à ce sujet dans la même erreur qu'à propos de l'uranium, à cause de la résistance éprouvée pour éliminer le dernier atome d'oxygène.

Berzélius considérait l'oxychlorure volatil, bouillant vers 130°, obtenu par l'action du chlore sur un mélange de charbon et d'acide vanadique, comme le chlorure correspondant à l'acide vanadique, et le supposait réductible par l'hydrogène au rouge, avec mise en liberté du métal.

En réalité il obtenait un oxyde inférieur stable. Cette erreur entraînant pour les vanadates le rapport 1 : 3 entre l'oxygène de la base et celui de l'acide, il fut conduit à donner à l'acide vanadique la formule

$VO^5$ ou $V^2O^3 . V^2O^3 + H^4$ donnait d'après lui $V^2O + 2H^2O$, tandis qu'en réalité on a $V^2O^3 + H^4 = V^2O^3 + 2H^2O$.

Berzélius formulait de la manière suivante l'action du chlore sur le suboxyde $V^2O$ :

$$3V^2O + 12Cl = V^2O^3 + 4VCl^3,$$

la véritable équation est

$$3V^2O^3 + 12Cl = V^2O^3 + 4VOCl^3.$$

Le $V^2$ de Berzélius n'était qu'un oxyde $V^2O^2$ irréductible et analogue à l'oxyde d'uranium $Ur^2O^2$ (uranyle).

Avec les anciennes formules le poids atomique est $V = 68,5$ ; avec les nouvelles on a $V = 51,3$.

Ajoutons que les expressions modifiées s'accordent avec l'ensemble des travaux de Roscoe sur les composés du vanadium et qu'aucun doute n'est plus possible sur l'opportunité de leur adoption.

### Niobium et tantale.

Ces métaux n'ont été obtenus qu'à l'état de poudres noires, sans aucun gage de pureté, dans des tentatives de réduction des fluotantalates et des fluoniobates par le sodium. On les trouve généralement associés, dans des minéraux rares, dont quelques-uns, tels que le pyrochlore, l'yttrotantalite, la fergusonite, l'euxénite, renferment également les métaux de la cérite et de la gadolinite (voyez page 658). Outre ces espèces déjà signalées plus haut, nous citerons : les *niobites* ou *colombites* du Groenland, du Connecticut et de Bodenmais en Bavière, qu'on doit considérer dans leur partie essentielle comme des niobates et des tantalates de fer et de manganèse $\left.\begin{matrix}Nb^2O^5\\Ta^2O^5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}FeO\\MnO\end{matrix}$ ; les *tantalites*, dont la composition est analogue, mais qui contiennent proportionnellement plus d'acide tantalique ; la wœhlerite ou silico-zircono-niobate de chaux ; l'œschynite ou niobotitanate de chaux.

L'attention a été éveillée dès 1801 sur l'existence de ces métaux par Hatchett et Ekeberg. Ils ont fait depuis l'objet de nombreuses recherches dont les plus importantes sont dues à Wollaston, à H. Rose et enfin à Marignac. Ce dernier a jeté un grand jour sur cette question, restée longtemps très-obscure.

Les résultats de ces travaux intéressent plutôt les combinaisons du niobium et du tantale que les métaux eux-mêmes.

Tout récemment, cependant, M. Roscoe a publié quelques nouveaux documents sur la préparation et les propriétés du niobium métallique

La préparation est difficile et exige les mêmes précautions que celle du vanadium ; le métal se dépose sous la forme d'une croûte brillante, fragile, d'un gris d'acier, lorsqu'on fait passer à travers un tube de verre chauffé au rouge des vapeurs de perchlorure de niobium ($NbCl^5$) mélangées d'hydrogène. Après refroidissement, on détache la croûte métallique et on la réchauffe à une température plus élevée (rouge vif), dans un courant d'hydrogène sec, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Malgré cela, le produit retient toujours un peu de chlorure. Il ne constitue pas un hydrure, car il ne renferme que 0,27 pour 100 d'hydrogène.

A 15°, la densité du métal est égale à 7,06.

Sous l'influence de la chaleur, il prend feu dans l'air ou dans le chlore et se convertit en acide niobique $Nb^2O^5$, en passant d'abord à l'état d'oxyde bleu, ou en perchlorure $NbCl^5$.

Les acides chlorhydrique et nitrique, ainsi que l'eau régale, ne l'attaquent pas. L'acide sulfurique concentré le dissout en donnant une solution incolore.

# CHAPITRE XII

## SIXIÈME FAMILLE — ZIRCONIUM, TITANE, ÉTAIN

Les éléments de cette famille auraient pu aussi bien prendre place parmi les métalloïdes, à la suite du carbone et du silicium, que parmi les métaux. Par leurs propriétés physiques, le titane et le zirconium se rapprochent, en effet, beaucoup plus du silicium que de tout autre élément; l'étain seul possède les caractères des véritables métaux, l'éclat, la ductilité et la malléabilité. Au point de vue chimique, d'autre part, il existe des relations très-marquées entre le carbone, le silicium, le titane, le zirconium et l'étain. Leurs combinaisons correspondantes appartiennent aux mêmes types et accusent très-nettement leur caractère d'éléments quadrivalents ou tétratomiques; l'isomorphisme et les densités de vapeur viennent à l'appui de ces rapprochements.

La densité de vapeur du chlorure de silicium avait conduit MM. Dumas et Marignac à adopter pour ce corps la formule $SiCl^2$ [$SiCl^4$], au lieu de $SiCl^3$ [$SiCl^6$], comme le voulait Berzélius. En effet, on n'arrive pas avec $SiCl^3$ à exprimer en nombres entiers la condensation des éléments combinés : 1 atome ancien (21) ou 1 volume de silicium en vapeur + 3 volumes de chlore (106,5) donnent 127,5. Ce nombre multiplié par 0,0692, densité de l'hydrogène, fournit le produit 8,823 qui est égal à $\frac{3}{2}$ fois la densité de vapeur du chlorure (5,89). Par conséquent 1 atome ancien de silicium + 3 atomes de chlore donnent $\frac{3}{2}$ volumes de composé ou $\frac{3}{2}$ volumes de chlorure de silicium; au contraire, 1 atome nouveau (28) ou 1 volume de vapeur de silicium + 4 volumes de chlore (142) = 170. Ce nombre multiplié par 0,0692 fournit le produit 11,764 = 2 . 5,88. Le chlorure $SiCl^4$ correspond donc à 2 volumes gazeux.

Il en est de même pour le chlorure de zirconium, que l'on représen-

tait par $Zr^2C^3$ avant les travaux de MM. Deville et Troost, en prenant $Zr = 65$ : $65 - 3 . 35.5 . 0.0692 = 12.075 = \frac{3}{2} . 8,0$ (densité de vapeur du chlorure de zirconium). Avec la formule $ZrCl^4$ et $Zr = 90$ on a $90 - 4 \times 35.5 \ 0.0692 = 16.05 = 2 . 8.0$. (Deville et Troost, *Mémoire sur les densités de vapeurs à des températures très-élevées. Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LVIII, p. 281.)

Il résulte de là que la zircone et l'acide silicique doivent être tous deux représentés par des formules du type $[R\Theta^2]\ R\Theta^2$. G. Rose[1] s'est ralliée à cette opinion, en l'appuyant par une observation importante: la formule $Zr\Theta^2$ explique l'isomorphisme souvent signalé de l'acide titanique (rutile) et du zircon (silicate de zircone). En effet, Marignac ayant fait connaître (*Annales des Mines*, (5), t. XV, p. 221) l'isomorphisme des fluotitanates, des fluosilicates et des fluostannates, cette relation permettait de supposer que, dans certaines conditions, l'acide silicique pourrait être isomorphe avec l'acide titanique et que, par conséquent, le zircon ($Zr\Theta^2 . Si\Theta^2$), composé de deux éléments isomorphes avec un même troisième, le serait également, comme l'observation le prouve. Il est vrai que dans le zircon ordinaire les proportions relatives de zircone et de silice présentent une constance qui ne s'observe pas habituellement dans les composés renfermant des substances isomorphes; mais on connaît d'autres combinaisons de ces deux oxydes dans des rapports différents de ceux que présente le zircon et qui n'en diffèrent point cependant par leur forme cristalline (auerbachite, œrstedite). En dernier lieu, par une étude très-remarquable des fluozirconates, Marignac (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LX, p. 257) n'a laissé aucun doute sur la nécessité d'adopter le poids atomique proposé par MM. Deville et Troost.

Les composés binaires saturés du carbone, du titane et de l'étain valent ete, dès le début, rattachés au type $[R_{iv}B^4$, ou $R_{iv}B^2_{ii}]\ RB^2$ :

$$[C_{iv}\Theta^2_{ii};\ Ti_{iv}\Theta^2_{ii};\ Sn_{iv}\Theta^2_{ii} - C_{iv}Cl^4;\ Ti_{iv}Cl^4;\ Sn_{iv}Cl^4],$$
$$CO^2;\ TiO^2;\ SnO^2;\ - CCl^2;\ TiCl^2;\ SnCl^2.$$

On n'a donc eu que peu de choses à modifier à la notation de Berzélius: le tout s'est borné à doubler la valeur numérique de certains symboles et les exposants des éléments restés intacts, comme le chlore.

MM. Hofmann et Duppa ont montré qu'entre les points d'ébullition du bromure et du chlorure de titane il y a la même différence qu'entre ceux du bromure et du chlorure de silicium. $230° - 135° = 95$. Le

1. *Poggendorff's Annalen*, t. CVII, p. 602; G. Rose, *Isomorphisme des acides silicique, titanique et zirconique*.

chlorure de silicium s'écrivant alors $SiCl^3$, Hofmann conclut à la nécessité d'écrire le chlorure de titane $TiCl^3$. Nous savons que le parallélisme des composés a été rétabli en modifiant le poids atomique du silicium, et non celui du titane.

### Zirconium.

Klaproth fixa le premier l'attention des savants (1789) sur une terre spéciale contenue dans le zircon, en combinaison avec la silice. Elle fut étudiée, en 1824, par Berzélius, qui en retira le radical zirconium. Svanberg et Norlin annoncèrent en 1845 que le zircon contient, outre la zircone, deux autres terres inconnues, à l'une desquelles ils donnèrent le nom de *norine*. Berlin, Hermann et Marignac ne purent confirmer les résultats de Svanberg. Marignac affirme que rien dans ses expériences ne lui a paru justifier l'idée que la zircone ne fût pas un principe unique et parfaitement homogène. En opérant sur une portion assez considérable de zircon, il fit passer la totalité de la zircone à l'état de fluozirconate de potasse ; la solubilité et la cristallisation demeuraient les mêmes du commencement à la fin[1].

En 1867, Sorby crut constater l'existence d'un nouveau métal, le jargonium, qui se révélait par un spectre d'absorption très-net lors de l'examen spectral microscopique de certains zircons ou jargons[2]. Un an après, il reconnut que le phénomène était dû à la présence de l'urane.

*État naturel.* — Le zirconium ne se rencontre que dans quelques minéraux rares. Le zircon (silicate de zircone), dont la variété rouge porte le nom d'hyacinthe, est répandu dans les montagnes syénitiques de la côte sud-orientale de la Norvège ; on le trouve aussi près de Miask, au pied de l'Oural, dans les environs de l'Ilmensee, dans le sable volcanique de l'Auvergne, à Ceylan et dans quelques autres localités.

L'auerbachite est également un silicate de zircone, d'une composition différente de celle du zircon. Le malakon est un silicate hydraté de zircone.

Citons encore : l'*eudialyte*, silicate de zircone, d'alumine, de sesquioxyde de fer et de chaux ; la *katapléite*, silicate hydraté de zircone, de soude et de chaux ; la *woehlerite*, siliconiobate de zircone, de chaux et de soude ; l'*œrstedtite*, silicotitanate de zircone hydraté.

*Préparation.* — Berzélius isola le zirconium en chauffant dans un tube en verre ou en fer un mélange de potassium et de fluozirconate de

1. Les zircons employés étaient très-purs, à peine colorés et provenaient probablement de Ceylan.

2. Les lapidaires donnent le nom de jargons de Ceylan aux zircons incolores ressemblant au diamant.

potasse. On doit prendre dans le lavage et le traitement ultérieur de la masse les mêmes précautions que dans la préparation du bore amorphe, le produit très-divisé ayant de la tendance à passer à travers les filtres dès que l'on a éliminé la majeure partie des sels. La poudre noire lavée à l'eau par décantation est mise en digestion pendant quelques heures avec de l'acide chlorhydrique étendu de son poids d'eau, à 40°, pour enlever la zircone qui s'y trouve mélangée; on lave ensuite à l'eau chargée de sel ammoniac et enfin à l'alcool.

M. Troost (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXI, p. 109) obtient le zirconium amorphe et pulvérulent par toutes les méthodes qui servent à préparer l'aluminium fondu et le silicium cristallisé : action du sodium ou du magnésium sur la vapeur de chlorure de zirconium dans un tube de porcelaine chauffé au rouge; action du sodium ou du magnésium ou d'un mélange de sodium et de zinc sur le chlorure double de zirconium et de sodium, dans un creuset chauffé.

Le produit ainsi préparé ressemble à de la poussière de charbon; comprimé fortement, il se réunit en paillettes brillantes, analogues à de la plombagine et conduit mal l'électricité. Chauffé dans le vide, puis refroidi, il prend feu au moment de la rentrée de l'air ou lorsqu'on le projette dans l'air. A l'air, il prend feu bien avant le rouge, brûle tranquillement et se convertit en zircone blanche, avec un fort dégagement de chaleur et de lumière. Le zirconium, qui contient de l'hydrate de zircone, brûle en un instant et donne lieu à des projections. Dans le nitre ou le chlorate de potasse fondu, il ne brûle pas avant le rouge. Il décompose l'acide carbonique du carbonate de potasse quand on le chauffe avec ce sel; il agit de même sur l'eau des hydrates alcalins fondus. Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés, l'acide azotique ainsi que l'eau régale ne l'attaquent que faiblement, même à chaud ; l'acide fluorhydrique le dissout au contraire à froid en dégageant de l'hydrogène ; il en est de même d'un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique dont la réaction est très-violente ; l'eau régale ordinaire n'exerce d'action marquée qu'à chaud. Les lessives alcalines ne le dissolvent pas. Le zirconium décompose l'acide chlorhydrique gazeux au rouge sombre et se change en chlorure $[ZrCl^4]\ ZrCl^2$. Il décompose également l'acide silicique au rouge, en mettant du silicium en liberté et en donnant de la zircone. Le chlore s'y combine au rouge sombre, avec un vif dégagement de chaleur.

Les propriétés chimiques que nous venons d'énumérer sont aussi, à peu de chose près, celles du zirconium cristallisé, obtenu par M. Troost en réduisant le fluozirconate de potassium par l'aluminium, à la température de fusion du fer. Le métal cristallisé ne se distingue que par sa résistance à l'oxydation. Au rouge vif, dans l'oxygène, il ne subit au-

cune altération; au rouge blanc il se recouvre d'une mince pellicule irisée d'oxyde qui préserve le reste du métal. Ce n'est qu'à la température élevée du chalumeau oxyhydrique qu'il commence à brûler. Le chlorate de potasse et le salpêtre fondus sont sans action.

Pour préparer le zirconium cristallisé, on introduit dans un creuset en charbon de cornue un mélange de 1 partie de fluozirconate de potasse et de 1,5 partie d'aluminium, et l'on élève la température jusqu'au point de fusion du fer, en la maintenant quelque temps. Après le refroidissement, on trouve la surface de l'aluminium couverte de lamelles cristallines superposées comme les feuillets d'un livre. On dissout l'aluminium dans l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau. Le zirconium le plus pur se trouve à la superficie; les lamelles que l'on obtient par la dissolution complète sont formées d'un alliage de zirconium et d'aluminium. La réduction s'opère déjà à une température peu élevée; mais on n'obtient alors qu'un alliage. Dans cette expérience on peut remplace le fluozirconate par du chlorure double de zirconium et de sodium.

D'après les analyses de M. Troost, le produit renferme 98 pour 100 de zirconium, 1,3 pour 100 d'aluminium et 0,7 de silicium.

Si l'on dirige dans un tube en porcelaine, chauffé au rouge et contenant de l'aluminium, un courant d'hydrogène mélangé de vapeurs de chlorure de zirconium, il reste une masse spongieuse d'apparence cristalline. Par l'électrolyse du fluozirconate de sodium ou du chlorure double de zirconium et de sodium, on voit se déposer des feuillets cristallisés qui décomposent l'eau à froid et représentent probablement un alliage de zirconium et de sodium. Le zirconium cristallisé est dur, très brillant et par sa couleur, son éclat et sa fragilité ressemble à l'antimoine. Les lamelles se cassent facilement suivant deux directions faisant entre elles un angle de 93° et inclinées par rapport aux faces larges de 103°; leur forme paraît dériver d'un prisme monoclinique. Sa densité est égale à 4,15 et à peu près égale à celle de la zircone. Il est moins fusible que le silicium.

M. Troost croit encore avoir obtenu le zirconium graphitoïde, dans des conditions toutes spéciales, en réduisant le zirconate de soude par le fer à 1200° environ.

*Analyse.* — Avec de fortes étincelles dans le chlorure on a les raies suivantes: 614,0; 612,7; 481,5; 477,1; 473,8; 470,9; 468,6; 415,5; 414,9 (faible).

Les composés du zirconium ne donnent pas de réactions colorées caractéristiques.

Nous renvoyons pour les caractères analytiques aux combinaisons de ce métal.

On dose généralement le métal en le précipitant sous la forme de zircone par l'ammoniaque.

*Équivalent.* — L'équivalent du zirconium a été déterminé par Berzélius, qui analysa le sulfate de zircone. Ses expériences, calculées pour la formule $ZrO^2$, donnent pour l'équivalent du zirconium le nombre 44.68. Marignac a trouvé, par l'analyse très-soignée du fluozirconate de potassium, un nombre un peu plus fort, $Zr = 45$. M. Deville est arrivé au même résultat par celle du chlorure de zirconium, dont la densité de vapeur conduit, pour le poids atomique, à la valeur $Zr = 90$, double de l'équivalent. La chaleur spécifique 0,0666, déterminée par Mixter et Dana, conduit à la chaleur atomique 5,99, qui s'accorde à peu près avec la loi de Dulong et Petit. Le volume atomique 21 n'offre pas de relation avec ceux des éléments de la même famille.

### Titane.

Le titane fut découvert en 1791 par un pasteur anglais, du nom de Gregor, dans un sable noir de Menachan, pays de Cornouailles (fer titané, menachanite); il l'appela *menachin*. Trois ans plus tard, Klaproth isolait du rutile un oxyde particulier, l'acide titanique. On reconnut plus tard l'identité des deux corps.

*État naturel.* — Le titane est un corps assez rare. Il se rencontre particulièrement en combinaison avec l'oxygène et sous forme d'acide titanique impur et cristallisé, rutile, brookite et anatase, de titanate de protoxyde de fer mélangé à plus ou moins d'oxyde ferrique $m(TiO^2FeO) + nFe^2O^3$, fer titané cristallisé, en grains ou en sable. Le titane a été signalé dans les sables aurifères d'Antioquia, dans la bauxite et d'autres minerais alumineux. On rencontre assez fréquemment parmi les scories ferrugineuses des hauts fourneaux des cristaux cubiques rouges et brillants. Wollaston, qui les étudia le premier, les considéra comme du titane métallique pur. Wœhler reconnut qu'ils contiennent du carbone et de l'azote et représentent un azotocyanure de titane. Le rutile est la matière première qui sert le plus souvent à l'extraction du titane et à la préparation de ses composés.

*Préparation et propriétés.* — Le titane, obtenu par Berzélius en réduisant à haute température de l'acide titanique mélangé à 1/6 de son poids de charbon et couvert avec du verre pilé, est en grande partie de l'azoture de titane, comme cela résulte de la description même qu'il en donne : masse cristalline brillante et d'un rouge *cuivré*. En effet, d'après les expériences de MM. Wœhler et H. Sainte-Claire Deville[1], le titane s'unit directement à l'azote de l'air.

1. *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LII, p. 92.

Il en résulte qu'un creuset ordinaire, entouré de charbon et chauffé fortement, est inaccessible à l'oxygène du foyer; mais l'azote y pénètre facilement et se combine au titane, s'il rencontre un mélange incandescent d'acide titanique et de charbon.

Plus tard, Berzélius prépara le titane sous la forme d'une poudre noire, en décomposant à chaud le fluotitanate de potassium par le potassium. Wœhler opère de même dans un creuset de platine couvert et placé sur une lampe à alcool. La décomposition est accompagnée de dégagement, de chaleur et de lumière. La masse refroidie est ensuite plongée dans beaucoup d'eau; on décante les parties grises contenant de l'acide titanique, et la poudre lourde qui reste est lavée, recueillie et séchée [1]. Dans un travail plus récent, Wœhler et Deville (*loc. cit.*) insistent sur la nécessité d'opérer la réduction du fluotitanate par le sodium, dans des nacelles disposées dans un tube en porcelaine traversé par un courant d'hydrogène pur et sec. Après refroidissement, on traite la masse par l'eau bouillante.

MM. Wehrlin et Giraud ont obtenu le titane en réduisant à haute température le fluotitanate de potassium par le fer, dans un creuset en charbon de cornue. L'excès de fer est enlevé par l'acide chlorhydrique froid.

Ainsi isolé, le titane constitue une poudre grise, amorphe, analogue au fer réduit par l'hydrogène à une basse température. Au microscope, il se présente en masses frittées, possédant la couleur du fer et douées d'un éclat métallique. Il n'acquiert pas de teinte cuivrée par la pression. Chauffé à l'air, il brûle avec une vive scintillation. La parcelle de titane la plus minime produit une brillante étincelle étoilée. Il n'existe aucun corps qui brûle aussi vivement dans l'oxygène. Sa combustion dans le chlore à chaud est analogue, bien que cet élément ne l'attaque pas à froid. Le titane décompose l'eau; à 100° il commence déjà à dégager de l'hydrogène. L'acide chlorhydrique le dissout à chaud avec mise en liberté d'hydrogène. L'acide nitrique l'attaque énergiquement.

*Analyse.* — Avec de fortes étincelles dans le chlorure de titane, on observe un grand nombre de raies, plus de 30. Nous n'indiquerons que celles qui ne sont pas trop rapprochées : 625,7; 596,5; 589,9; 586,5; 566,1; 551,2; 533,7; 528,3; 520,9; 512,0; 506,4; 503,6; 499,0; 488,4; 480,4; 475,8 (double); 465,6; 457,1; 453,2; 446,8; 449,3.

Les composés titaniques donnent avec le sel de phosphore, dans la flamme d'oxydation, une perle incolore, prenant une teinte faiblement améthyste dans le feu de réduction. Après addition d'un peu de sulfate

1 *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 181.

de fer, elle prend dans la flamme inférieure de réduction la couleur rouge du sang veineux, couleur passant au brun clair dans le feu d'oxydation. On dose le titane sous forme d'acide titanique.

*Équivalent.* — Is. Pierre a déduit l'équivalent du titane de l'analyse du chlorure : Ti=25, $\overline{\text{Ti}}$=50.

## Étain.

La connaissance de l'étain paraît remonter à une haute antiquité. Les Phéniciens tiraient des îles Cassitérides (îles Britanniques) un métal désigné sous le nom de κασσίτερος. On suppose, mais sans preuves certaines, que ce nom se rapportait à l'étain. Il est à remarquer, en effet, que dans les écrits anciens le plomb est souvent confondu avec l'étain, et ce n'est guère qu'à partir du quatrième siècle de notre ère que le mot *stannum* se rapporte sans doute possible au métal qui nous occupe.

*État naturel.* — Le seul minerai exploité et tant soit peu abondant est l'oxyde stannique, bioxyde [$SnO^2$] $SnO^2$, connu aussi sous les noms de mine d'étain, pierre d'étain, zinnerz, zinnstein, cassitérite. Il se rencontre en cristaux ordinairement maclés [1], en masses mamelonnées, uniformes, ou en rognons ovoïdes (étain de bois).

C'est un des minerais métalliques les plus anciennement formés; il constitue des filons, des amas et des stockwerks dans les granites les plus anciens, ainsi que dans les terrains de transition. On trouve toujours les filons stannifères coupés ou rejetés par ceux des autres minerais. Les principales exploitations sont dans le comté de Cornouailles (Angleterre); à Altenberg, en Saxe; à Zinnwald et Schlackenwalder, en Bohême; à Banka, dans les Indes. On a trouvé de l'étain oxydé à Vaulry, près Limoges; à Pyriac, près de Nantes, et à la Vilder, dans le Morbihan.

Outre les gisements en filons et en amas, il existe dans la plupart des contrées stannifères du minerai d'alluvion ou de lavage (*steam works*) formé par la destruction lente et l'entraînement aqueux des roches stannifères anciennes. Le minerai d'étain étant très-lourd s'est rassemblé dans les parties basses des alluvions qui comblent certaines vallées. L'étain de Banka provient en grande partie de cette source.

L'étain sulfuré ou or mussif natif est beaucoup plus rare et n'a été trouvé que dans une mine de Cornouailles.

*Préparation et extraction.* — L'extraction de l'étain est une opération assez facile. En effet, la mine d'étain, en raison de sa grande densité, peut être isolée sans peine de sa gangue et des minerais métalliques étrangers qui l'accompagnent, par lavage, bocardage et grillage; d'un

1 Association de deux cristaux parallèlement à une de leurs faces.

autre côté, l'oxyde est aisément réduit par le charbon, et le métal, étant fixe et très-fusible, se sépare et s'écoule facilement.

Le minerai cru provenant des filons est trié, bocardé ou grossièrement pulvérisé et lavé, pour séparer les gangues pierreuses, puis soumis à un grillage dans un four à réverbère afin d'éliminer le soufre et l'arsenic, et lavé de nouveau. Le minerai d'alluvion, qui est beaucoup plus pur, est simplement lavé.

La fusion se fait avec du charbon de bois dans des fours à manches ou espèces de petits hauts fourneaux, à la partie inférieure desquels se trouvent deux bassins pour recevoir l'étain et les scories (fig. 279).

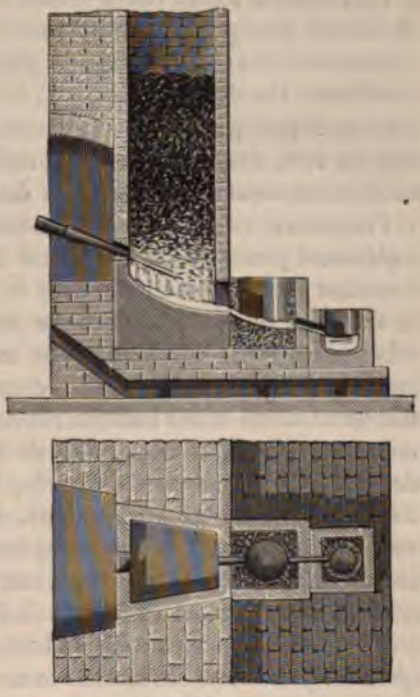


Fig. 279. — Fabrication de l'étain.

En Cornouailles, la fusion elle-même est opérée dans des fours à réverbère à voûte très-surbaissée, à sole légèrement concave, alimentés par de la houille.

L'étain brut contient toujours du fer et souvent du cuivre, de l'arsenic, du tungstène, du molybdène et du bismuth, des sulfures et de l'oxyde d'étain. Le raffinage a pour but d'écarter ces impuretés, et surtout le fer. A cet effet, on fond l'étain sur la sole d'un four à réverbère; une grande partie des produits étrangers reste en mélange avec une certaine quantité d'étain, tandis que le métal liquéfié s'écoule dans des bassins en fonte, où on le maintient en fusion en brassant avec des tiges de bois vert. Les impuretés se séparent en formant des écumes et des scories ou en tombant au fond si elles sont plus lourdes.

En Bohême et en Saxe, les méthodes de purification diffèrent de la précédente par les détails, mais tous les procédés de raffinage sont fondés sur une espèce de liquation qui sépare l'étain, facilement fusible, d'avec les métaux étrangers ou leurs alliages, qui le sont moins.

L'étain de Malacca ou de Banka passait autrefois pour le produit commercial le plus pur; les progrès accomplis dans la métallurgie ont donné aux métaux d'origine anglaise et allemande des qualités qui leur per-

mettent de rivaliser avec celui des Indes, dont la supériorité était due à la pureté exceptionnelle des minerais.

Dans le produit commercial la proportion d'étain atteint généralement 99,9 pour 100.

Pour obtenir l'étain pur et débarrasser celui du commerce des traces de métaux étrangers qu'il renferme (cuivre, fer, plomb, bismuth, arsenic et antimoine), le procédé le plus complet consiste à dissoudre le métal dans l'acide chlorhydrique ; le sel d'étain est purifié par cristallisation et précipité par le carbonate d'ammoniaque ; le protoxyde d'étain est lavé, desséché, calciné et enfin réduit dans un creuset brasqué ou dans un creuset ordinaire avec du charbon de sucre.

*Propriétés.* — L'étain est un métal aussi blanc que l'argent, à reflet légèrement jaunâtre, presque aussi mou que le plomb, très-malléable. Il occupe le quatrième rang pour la malléabilité et le huitième pour la ductilité, se laisse réduire par martelage et laminage en feuilles très-minces ($0^{mm},00027$ et même moins) sans s'écrouir et sans avoir besoin d'être recuit. Vers 100 degrés il peut être tiré en fils assez minces et doués d'une ténacité restreinte ; un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un effort de 24 kilogrammes. Dans le voisinage de son point de fusion, 200 degrés, il devient cassant. L'étain fond à 228 degrés (Rudberg et Crighton), à 230 degrés (Kuppfer) ; il ne se volatilise qu'à une très-haute température. Sa densité est égale à 7,29. Lorsqu'on frotte avec la main un barreau d'étain, on perçoit une odeur spéciale très-marquée. La texture de l'étain est cristalline ; un barreau plié plusieurs fois au même endroit s'échauffe et fait entendre un craquement particulier connu sous le nom de *cri de l'étain*. Si l'on nettoie avec un acide, acide chlorhydrique ou eau régale étendue, la surface d'une lame d'étain solidifié, on met la texture cristalline à nu sous forme d'arborescences (*moiré métallique*), dont la disposition et l'aspect varient avec le degré de pureté du métal. M. Maisstrasse a fondé sur ce caractère un procédé rapide pour reconnaître la pureté de l'étain et des objets étamés.

Il est certain que 5 à 10 pour 100 de plomb alliés à l'étain se révèlent par là très-nettement.

Les cristaux d'étain obtenus par fusion dans un creuset, refroidissement lent et décantation après solidification partielle, ne sont pas assez nets pour être mesurés.

Frankenheim (*Poggendorff's Annalen*, t. XL, p. 456) conclut à la forme cubique, d'après l'inspection des belles dendrites obtenues en réduisant le chlorure d'étain par un autre métal ; elles se croisent sous des angles variés, et notamment de 90° 45′, et leurs extrémités sont souvent constituées par des carrés parfaits. Miller (*Phil. mag.*, XXII, 263) a

observé qu'on obtient des cristaux réguliers d'étain quand on fait passer pendant plusieurs jours un courant électrique à travers une dissolution de chlorure stanneux, au moyen de conducteurs qui peuvent être de l'étain même; ces cristaux appartiennent au système tétragonal (prisme droit à base carrée) et présentent quelquefois des hémitropies. Leur densité est égale à 7,17. D'après les observations de Bucholz (*Journal de Chimie de Gehlen*, t. III, p. 324 et 43), complétées par Hiller (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXV, p. 253), on peut obtenir de très-beaux cristaux d'étain, d'une longueur de plusieurs centimètres, à surfaces brillantes et qui ne semblent pas dériver d'une forme cubique. Au centre d'une solution concentrée et acide de sel d'étain, on dispose verticalement une tige d'étain métallique et on recouvre la liqueur avec de l'eau, en évitant de mélanger les couches. On voit aussitôt se former sur la tige, au point de contact des deux liquides, un dépôt de cristaux qui augmente progressivement. La partie de la tige qui plonge dans la solution concentrée s'use en même temps et se dissout; le poids du métal qui se dissout est toujours supérieur à celui qui se dépose plus haut, dans le rapport de 7 : 6[1]. Lorsque la solution est neutre, le dépôt ne s'effectue plus au point de contact des deux couches liquides, mais dans la portion de la tige plongée dans la solution de chlorure. Il est moins abondant et en lamelles très-petites.

Stolba (*Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 178) a observé que l'étain du commerce ne cristallise que confusément, mais que si le métal est pur, il fournit des tables quadrangulaires de 2 millimètres d'épaisseur et de près de 1 centimètre de côté, striées horizontalement et verticalement, sans clivages. Le même auteur donne le procédé suivant pour préparer de beaux cristaux d'étain. On recouvre une capsule de platine d'une couche extérieure de paraffine, en laissant seulement le fond à découvert; on pose cette capsule sur une lame de zinc amal amé, dans une capsule de porcelaine; la capsule de platine est entièrement remplie avec une solution étendue et pas trop acide de sel d'étain, tandis que le vase extérieur reçoit de l'eau acidulée de 1/20 d'acide chlorhydrique, de manière que le niveau du liquide extérieur se confonde avec celui du liquide intérieur. Le faible courant qui s'établit ainsi réduit le sel d'étain, comme dans l'expérience de Bucholz, et au bout de quelques jours on trouve de fort belles lames de métal cristallisé.

On est conduit à penser, d'après ces faits, ou que l'étain est dimorphe et susceptible de cristalliser tantôt en cubes et tantôt en prismes

1. Cette méthode s'applique aussi à la séparation cristalline du cuivre, du zinc, du cadmium du plomb, du bismuth, de l'argent

à base carrée, ou que l'observation, du reste incomplète, de Frankenheim est erronée. Fritzsche a constaté un fait très-curieux, qui vient à l'appui de l'idée d'un dimorphisme probable. Pendant le rigoureux hiver de 1867-1868, de gros blocs d'étain pur de Banka, restés exposés en plein air à Saint-Pétersbourg, ont éprouvé des modifications de structure très-marquées : ils se sont gonflés, en prenant dans toute leur masse une texture nettement cristallisée et fibreuse ; en même temps il s'était formé des cavités à parois garnies de facettes brillantes mesurant ensemble plus de 100 centimètres cubes. Les blocs ainsi modifiés se sont partiellement réduits en plusieurs fragments à texture analogue et en une poudre cristalline grenue. Fritzsche a reproduit cette altération en soumettant des morceaux d'étain de Banka à une température de — 35° dans de l'alcool ; dans ces conditions ils ont éprouvé les mêmes changements. Il commence par se former des excroissances superficielles d'une couleur gris d'acier, chacune de ces proéminences constitue un centre de cristallisation d'où partent des aiguilles. La chaleur fait disparaître la nuance grise. En Angleterre on prépare un étain grenu en projetant d'une grande hauteur des blocs encore chauds d'étain très-pur. Le froid et le choc tendraient donc à provoquer la cristallisation du métal sous une forme déterminée.

D'après Levol, l'étain pur n'est pas, comme on le pense généralement, dépourvu de sonorité ; un bloc de ce métal, très-pur et très-épais, mis en chantier sur des tringles de bois, rendait des sons aigus sous le choc d'un maillet de bois dur.

La chaleur spécifique de l'étain est égale à 0,05623 (Regnault).

Son coefficient de dilatation est égal à 0,002193.

A 21 degrés, sa conductibilité électrique est égale à 11,45, celle de l'argent étant 100.

La conductibilité calorifique est égale à 14,5, celle de l'argent étant 100.

*Propriétés chimiques.* — A la température ordinaire, l'étain ne s'altère pas, ou ne s'altère que très-peu et superficiellement, dans l'air sec ou humide. Chauffé au contact de l'oxygène au-dessus du point de fusion, il se recouvre d'une pellicule d'oxyde ; au rouge vif son oxydation se fait rapidement, et l'on obtient de l'acide stannique qui se sublime. L'étain décompose l'eau au rouge en donnant du bioxyde. Il se combine directement au soufre, au sélénium, au tellure, aux éléments halogènes, au phosphore, à l'arsenic, à l'antimoine, au silicium et à beaucoup de métaux (voir *Alliages*). En chauffant l'étain dans du gaz chlorhydrique on obtient du protochlorure anhydre et de l'hydrogène ; l'acide chlorhydrique aqueux l'attaque de même, surtout à chaud, en donnant du protochlorure hydraté, sel d'étain ; l'acide sulfurique étendu agit lente-

ment en produisant de l'hydrogène et du sulfate stanneux ; l'acide sulfurique concentré le dissout en dégageant de l'acide sulfureux ; l'acide azotique ordinaire réagit énergiquement, fournit des vapeurs nitreuses et de l'acide métastannique insoluble ; l'acide monohydraté est sans effet à froid ; avec l'acide très-étendu l'étain se dissout à froid, comme le zinc, sans dégagement de gaz et avec production d'azotate stanneux et d'azotate d'ammoniaque. L'eau régale convertit le métal en bichlorure soluble. L'hydrogène sulfuré à froid ne modifie pas la surface brillante de l'étain ; à chaud, il agit comme le ferait du soufre. Les alcalis caustiques, en solutions aqueuses concentrées et chaudes, réagissent sur le métal, avec dégagement d'hydrogène : il se forme un stannate alcalin $[Sn\theta^2R^2\theta]$ $SnO^2RO$ ; des dissolutions concentrées de certains sels agissent de même : sulfate de potasse, alun, chlorhydrate d'ammoniaque.

*Applications.* — Les usages de l'étain métallique sont nombreux ; ils sont surtout fondés sur l'inaltérabilité à peu près complète de ce corps dans les conditions ordinaires de l'atmosphère et sur l'innocuité relative de ses combinaisons ; les plus importantes applications sont : la fabrication de vases, l'étamage du cuivre, du fer, des glaces, la fabrication du papier d'étain servant comme enveloppe de diverses denrées alimentaires et autres ; il entre de plus dans une foule d'alliages très-employés, bronze, soudure des plombiers, etc.

*Analyse.* — Avec de fortes étincelles dans les solutions concentrées on a les raies : 645 ; 579,8 ; 363,1 (assez vive) ; 558,9 ; 556,1 ; 452,6 (vive).

L'étain se reconnaît à sa très-grande fusibilité et à son oxydabilité au chalumeau. Chauffé sur un charbon dans la flamme d'oxydation, il donne un léger enduit blanc. Dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant, il fournit une liqueur qui réduit le bichlorure de mercure et le ramène à l'état de protochlorure insoluble ·

$$1^\circ \left\{ \begin{array}{l} [Sn + 2ClH = SnCl^2 + H^2] \\ Sn + ClH = SnCl + H \end{array} \right.$$

$$2^\circ \left\{ \begin{array}{l} [SnCl^2 + 2 \,.\, HgCl^2 = Hg^2Cl^2 + SnCl^4] \\ SnCl + 2(HgCl) = Hg^2Cl + SnCl^4 \end{array} \right.$$

Il se forme donc un précipité blanc de calomel, lorsqu'on ajoute une solution de sublimé corrosif dans une solution chlorhydrique d'étain. Cette même solution précipite en brun ou en pourpre par le chlorure d'or (or réduit).

On dose généralement l'étain à l'état d'acide stannique ou bioxyde d'étain $[Sn\theta^2]$ $SnO^2$.

*Équivalent.* — L'équivalent de l'étain a été déterminé par Berzélius et M. Dumas, par la pesée de l'acide stannique obtenu en oxydant par l'acide azotique un poids connu d'étain pur. Les expériences s'accordent pour faire admettre les nombres Sn = 59, $\overline{\text{Sn}}$ = 118. L'analyse du bichlorure d'étain conduit aux mêmes résultats.

# CHAPITRE XIII

## SEPTIÈME FAMILLE — ARGENT ET OR

L'argent et l'or, assez souvent associés dans le règne minéral, se rapprochent par leurs caractères physiques et chimiques généraux. L'analogie n'est plus aussi marquée lorsqu'on compare les combinaisons, sans que cependant il y ait exclusion et antipathie.

L'argent est blanc, mais avec une tendance vers le jaune quand on l'observe sous plusieurs réflexions. Les points de fusion sont assez voisins : 1000° pour l'argent ; de 1100 à 1250° pour l'or. Tous deux se volatilisent à des températures élevées. Les densités sont assez distinctes : 10,47 pour l'argent ; 19,26 pour l'or ; mais si on les combine avec les poids atomiques de ces deux métaux, 107,93 (Ag) et 197 (Au), on voit que les volumes atomiques sont presque rigoureusement égaux : 10,3 pour l'argent ; 10,2 pour l'or. Cette circonstance explique la facilité avec laquelle les deux métaux monétaires, qui sont isomorphes (système cubique), s'allient et cristallisent ensemble en toutes proportions.

La malléabilité, la ductilité, la dureté, la ténacité, les conductibilités calorifique et électrique sont presque de même ordre. Les chaleurs spécifiques atomiques sont également très-voisines : 6,3 pour l'argent, 6,15 pour l'or.

Quant aux propriétés chimiques, nous trouvons la même résistance à l'oxydation, la même instabilité des oxydes formés par voie indirecte ; la même inertie vis-à-vis de l'eau à des températures élevées. L'argent forme de préférence des composés du type AgR, ou $Ag^2R_n$ (AgCl, $Ag^2O$) ; pour l'or les combinaisons de cet ordre existent également : protochlorure et protoxyde d'or, AuCl, $Au^2O_n$ ; mais ces corps ont une grande tendance à passer au type plus élevé $AuCl^3$, $Au^2O^3$, soit en perdant de l'or, soit en fixant du chlore ou de l'oxygène :

$$3(AuCl) = 2Au + AuCl^3,$$
$$[3(Au^2O_n) = 4Au + Au^2O^3].$$

Le type $AB^3$, ou $A^2B_2^3$, manque entièrement dans les composés argentiques, tandis qu'il joue un rôle prépondérant dans l'histoire des combinaisons de l'or.

L'or et l'argent, se rencontrant à l'état natif, ont dû fixer de tout temps l'attention; leur beauté, leur inaltérabilité et aussi leur rareté les ont désignés dès l'origine comme devant être les véritables représentants de la richesse et servir de métaux monétaires.

### Argent.

*État naturel.* — Les principaux minerais d'argent sont : l'argent natif, le sulfure d'argent, l'argent rouge ou combinaison de sulfure d'argent et de sulfure d'antimoine ou de sulfure d'arsenic, le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent.

L'*argent natif* accompagne les autres minerais d'argent, principalement le sulfure, le chlorure et l'argent rouge. Dans beaucoup de circonstances, il paraît être un produit de décomposition des minerais précédents. Il est tantôt en cristaux, en rameaux divergents, tantôt en plaques et en morceaux massifs. Les cristaux d'argent natif appartiennent tous au système régulier. Une des espèces les plus curieuses de ce produit se présente sous forme de longs filaments courbés et entrecroisés, fins comme des cheveux et sans texture cristalline (Kongsberg, Norvège). M. J. Margottet[1] est arrivé à reproduire artificiellement l'argent filiforme et à déterminer les conditions dans lesquelles il a dû prendre naissance.

On commence par diriger lentement des vapeurs de soufre entraînées par un courant d'azote sur de l'argent chauffé au rouge dans une nacelle et un tube en porcelaine; il se forme ainsi, sans fusion préalable, des cristaux en lamelles groupées en feuilles de fougère. Ce sulfure, chauffé à 440° dans un courant d'hydrogène, se transforme d'abord en houppes d'argent implantées sur les cristaux de sulfure; les houppes se convertissent peu à peu en longs filaments et en lanières contournées en spirale, mélangées à des fils fins capillaires. L'argent filiforme artificiel n'offre pas la moindre apparence de cristallisation et ressemble à s'y méprendre au produit qui accompagne le sulfure naturel.

Le séléniure et le tellurure d'argent se comportent de la même façon en présence de l'hydrogène; mais la réduction exige une température plus élevée. On obtient aussi l'argent en fils en dirigeant un courant d'hydrogène chargé de vapeurs de sulfure de carbone à travers un tube chauffé vers 450 à 500° et contenant de l'argent divisé.

1. *Comptes rendus de l'Académie*, t. LXXXV, p. 1142.

Gladstone (*Chemical News*, t. XXVI, p. 109, 1873) l'avait préparé en réduisant le nitrate d'argent par l'oxyde cuivreux ; ces conditions ne se rapprochent évidemment pas autant que celles de l'expérience de M. Margottet des circonstances naturelles qui peuvent avoir amené la formation de l'argent filiforme.

L'*argent sulfuré*, $(Ag^2S)AgS$, argent vitreux, silberglanz, glaserz, argyrose, est à la fois l'un des minerais d'argent les plus riches et les plus abondants : Saxe, Bohême, Hongrie, Mexique, Amérique du Sud.

Voici les formules de quelques autres produits naturels argentifères :

*Sulfure double d'argent et de cuivre*,

$$[Ag^2S \,.\, Cu^2S] \,;\; AgS \,.\, Cu^2S.$$

*Argent rouge foncé*, pyrargyrite,

$$[3\,Ag^2S \,.\, Sb^2S^3] \,;\; 3\,AgS \,.\, SbS^3,$$

et stéphanite,

$$[6\,Ag^2S \,.\, Sb^2S^3] \,;\; 6\,AgS \,.\, SbS^3.$$

*Argent rouge clair*, proustite,

$$[3\,Ag^2S \,.\, As^2S^3] \,;\; 3\,AgS \,.\, AsS^3.$$

*Polybasite*,

$$9\left\{\begin{matrix} Ag^2 \\ Cu^2 \end{matrix}\right. S\Big\} \cdot \left\{\begin{matrix} Sb^2S^3. \\ Ag^2S^3. \end{matrix}\right.$$

Les sulfures d'argent et de cuivre, combinés aux sulfures d'antimoine et d'arsenic, se rencontrent encore associés à des sulfures de fer et de zinc, comme dans les fahlerze.

$$4\left\{\begin{matrix} Ag^2\,S \\ Cu^2\,S \\ Fe\;\;S \\ Zn\;\;S \end{matrix}\right. \cdot \left\{\begin{matrix} Sb^2S^3. \\ Ag^2S^3. \end{matrix}\right.$$

Les différentes combinaisons d'argent se trouvent réunies dans les mêmes mines ; les chlorures et les minerais sulfurés forment cependant deux groupes assez distincts. Les mines de Kongsberg en Norvège, de Himmelfürst en Saxe, d'Andreasberg au Harz, renferment à la fois de l'argent natif, de l'argent sulfuré, de l'argent rouge et les diverses combinaisons antimoniales d'argent ; celles de Guanaxato et de Zacatecas au Mexique, de Copiapo au Chili, sont dans le même cas, et renferment surtout de l'argent sulfuré, de l'argent natif et de l'argent antimonié et sulfuré noir.

On trouve également dans ces pays des mines exploitées principalement sur argent natif, sur amalgame d'argent et sur chlorobromure. Les minerais sulfurés et antimoniés forment des filons mieux déterminés que les minerais chlorurés. Les chlorures paraissent être principalement disséminés dans les gîtes de contact; on les rencontre cependant aussi dans de vrais filons.

*Extraction.* — Une partie de l'argent livré à la circulation provient des plombs et des cuivres argentifères. Nous avons vu, à propos de ces métaux, comment on arrive à concentrer jusqu'à une certaine limite le corps précieux. Pour la séparation totale il est nécessaire de transformer le plomb en litharge, de coupeller, comme on dit. La figure 280 donne une idée de l'appareil; c'est un four à réverbère, à sole circulaire surmontée d'une voûte mobile. Sur la sole en brique on construit avec de la marne fortement tassée une véritable coupelle, à la partie supérieure de laquelle se trouve une rainure destinée à l'écoulement des litharges. L'oxydation est provoquée par le vent de deux tuyères, et développe assez de chaleur pour maintenir le métal à une température plus élevée que celle du four; aussi voit-on sa surface se détacher en clair sur le fond plus obscur du four. A la fin, quand presque tout le plomb a disparu, la température baisse; en même temps, l'éclat du métal se ternit presque aussitôt. On donne à ce phénomène, qui indique le terme de la coupellation, le nom d'*éclair*, pour rappeler le changement subit qu'on observe dans l'intensité de la lumière émise par le bain.

Fig. 280. — Four de coupellation du plomb argentifère.

Lorsque le minerai d'argent n'est pas assez riche en plomb ou en cuivre pour pouvoir être utilement traité en vue de l'extraction de ces deux métaux, qui entraînent en même temps l'argent, on les soumet à des opérations dirigées uniquement dans le but d'en retirer le métal précieux. La théorie chimique de ces traitements est assez complexe. Au moyen de réactions opérées à froid, ou à chaud et à froid alternativement, on ramène l'argent sous forme d'un amalgame liquide ou demi-liquide, susceptible d'être séparé de la gangue qui l'accompagne en abondance. Une distillation du mercure laisse l'argent encore impur comme résidu.

A Freyberg, par exemple, où la mine contient, outre la gangue, des

sulfures d'argent, de cuivre, d'antimoine, d'arsenic, de plomb, de fer, de zinc et de bismuth, les minerais sont pulvérisés et mélangés en diverses proportions de manière à offrir une teneur d'environ 2,5 millièmes d'argent[1] ; on y ajoute 10 pour 100 de sel marin et on grille dans un four à réverbère, en élevant progressivement la température. On élimine ainsi l'arsenic et l'antimoine, ainsi qu'une partie du soufre. Par une série de réactions et de doubles décompositions, provoquées par les sulfates de fer et de cuivre formés pendant le grillage et par le sel marin le sulfure d'argent est converti en sulfate, puis en chlorure. C'est là le but que l'on cherche à atteindre. Le reste est facile à expliquer.

Le produit du grillage est trituré avec de l'eau, du fer métallique et du sel marin dans des tonnes tournantes horizontales. Quand le fer a ramené tout le chlorure à l'état d'argent métallique, on ajoute du mercure qui amalgame l'argent. L'amalgame fluide est séparé après addition d'eau et partagé par filtration en mercure pauvre liquide et en amalgame riche cristallin.

En Amérique, le minerai pulvérisé finement est réduit avec de l'eau à l'état de bouillie épaisse que l'on malaxe sur une aire plane avec du mercure, du sel marin et du *magistral*. Le magistral s'obtient en grillant des pyrites cuivreuses et ferrugineuses ; on lave ensuite à l'eau. La solution ainsi préparée doit son activité à la présence du sulfate de cuivre acide qu'elle renferme.

Par double décomposition entre le sulfate de cuivre et le sel marin, il se forme du chlorure cuivrique qui convertit le sulfure d'argent en chlorure, avec dépôt de soufre et formation de sulfure de cuivre. Le chlorure cuivrique transforme aussi le chlorure d'argent modifié par la lumière et insoluble dans le sel marin en chlorure soluble dans cet agent.

Le chlorure d'argent est alors réduit en présence du sel marin par les métaux étrangers, cuivre, plomb, antimoine, arsenic, et par le mercure lui-même. Enfin l'argent réduit s'amalgame en s'unissant au mercure.

Cette méthode exige moins de combustible, mais consomme plus de mercure que celle de Freyberg.

Nous ne pouvons donner ici qu'une idée très-sommaire et très-incomplète de la métallurgie de l'argent, en renvoyant le lecteur aux ouvrages spéciaux.

*Préparation de l'argent pur.* — L'argent est un réactif de laboratoire que l'on a très-souvent intérêt à manier pur. Celui du commerce contient généralement du cuivre, du fer, du silicium. On a indiqué un grand nombre de procédés de purification. Quelques-uns sont fondés sur l'insolubilité du chlorure d'argent, qui permet d'éliminer les métaux

1. Employés trop riches, ils conservent de l'argent après les traitements.

étrangers dont les chlorures sont solubles. D'après les observations de M. Stas, il est nécessaire pour réussir de prendre certaines précautions. L'argent monétaire est dissous dans l'acide azotique dilué et chaud ; on évapore la solution à sec et l'on fond l'azotate d'argent, afin de décomposer les traces d'azotate de platine qu'il peut contenir [1]. Le sel est dissous dans l'eau. Si l'on versait l'acide chlorhydrique dans la solution, le précipité caillebotté de chlorure d'argent retiendrait emprisonnée une partie des substances qui sont en dissolution dans le liquide. On évite cet inconvénient en versant la solution froide et étendue (au trentième) d'argent dans de l'acide chlorhydrique en léger excès et étendu, puis on agite vivement le chlorure avec le liquide pour éclaircir, et on lave à l'eau distillée froide.

Le chlorure desséché à la température ordinaire est finement pulvérisé, digéré avec de l'eau régale et enfin lavé. Il ne retient alors ni cuivre ni fer.

Quelle que soit la pureté du chlorure, lorsqu'on le réduit par le procédé de Gay-Lussac, en le fondant dans un creuset de terre avec un mélange de craie et de charbon (100 parties de chlorure sec, 70,4 de craie et 4,2 de charbon), il produit un métal qui renferme toujours du silicium et du fer.

Le chlorure d'argent purifié, mêlé avec son poids de carbonate de soude pur et sec et 1/10 de salpêtre pur, est chauffé dans un creuset de porcelaine blanche non vernie, en employant quelques précautions pour éviter les débordements et en n'élevant que progressivement la température ; il fournit un culot d'argent *pur*. Il est nécessaire de préserver le creuset de porcelaine des coups de feu en l'enveloppant d'un second creuset en terre.

On peut aussi réduire à froid, par le sucre de lait, une solution ammoniacale et concentrée d'azotate d'argent, après y avoir ajouté de la potasse pure en quantité suffisante pour atteindre la limite de précipitation de l'argent fulminant. Il se forme au bout de peu de temps un précipité violacé, qui se transforme en un miroir d'argent, si la dissolution ne contient que 10 pour 100 d'azotate d'argent. Si, au contraire, elle renferme beaucoup plus de métal, le précipité violacé persiste. Ce précipité est lavé à l'eau et séché; il conserve sa couleur violacée et constitue un état particulier de l'argent. Chauffé de 300 à 350°, le métal devient incandescent et prend alors la couleur propre de l'argent (Stas et Liebig) [2].

1. On sait que l'acide azotique, qui est sans action sur le platine, le dissout en présence d'un grand excès d'argent.

2. En électrolysant une solution ammoniacale de nitrate d'argent additionnée de potasse, on obtient au pôle négatif (lame de platine) un dépôt rouge-brun qui passe au blanc dès qu'on le plonge dans de l'eau acidulée et qui peut être considéré comme une modification de l'argent.

L'argent pur peut être directement précipité à l'état libre de ses solutions chargées de cuivre.

Le mélange d'azotates d'argent et de cuivre, obtenu comme il a été dit plus haut et fondu, est repris par l'eau ammoniacale en excès; on filtre et on étend de manière à former une solution de 2 pour 100 d'argent. A la liqueur bleue on ajoute du sulfite d'ammoniaque, et on laisse reposer pendant quarante-huit heures dans un vase fermé, à la température ordinaire; enfin on complète la réduction en chauffant à 60 degrés. L'argent se sépare en lamelles cristallines blanc-grisâtre et brillantes. Le dépôt est lavé à l'eau ammoniacale, séché et fondu avec 5 pour 100 de borax et 0,5 pour 100 de nitre; on coule dans une lingotière enduite de kaolin, on nettoie à la potasse et on lamine entre deux lames d'argent également pur, pour éviter d'introduire du fer dans le métal.

M. Stas propose le moyen suivant pour constater la pureté de l'argent; il est très-simple. On fond le métal dans une légère cavité creusée dans de la terre de pipe blanche et cuite, ou sur de la porcelaine, au moyen du chalumeau d'émailleur. S'il est pur, il se maintient fondu à l'air, à des températures suffisantes pour amener la volatilisation, sans se couvrir de taches ou de colorations quelconques et sans donner de vapeur colorée; 5/100000 de fer, de cuivre ou de silicium suffisent pour produire une tache mobile très-forte.

L'argent contenant des traces à peine sensibles de cuivre, en se volatilisant dans une flamme oxydante, donne toujours une vapeur colorée.

Voyez, pour les *essais d'argent*, le chapitre relatif aux *Alliages métalliques*.

*Propriétés physiques.* — L'argent est un métal blanc, assez mou, fusible à 1000 degrés et volatil à une température plus élevée (1500 à 2000 degrés). Au point de vue de la ductilité et de la malléabilité, il occupe le second rang et se place immédiatement à côté de l'or; avec 0gr,05 on a pu tirer un fil de 130 mètres; l'épaisseur minima des feuilles d'argent atteint 3/1000 de millimètre.

Il conduit un peu mieux l'électricité et la chaleur que le cuivre.

Un fil de 1 millimètre carré de section se rompt, à 0°, sous un effort de 28,5 kilogrammes (Baudrimont).

La densité de l'argent est égale à 10,47.

Sa chaleur spécifique, d'après Regnault, est égale à 0,05701.

L'argent cristallise en octaèdres, et il se trouve sous cette forme dans la nature; on prépare artificiellement l'argent cristallisé par voie de fusion et par refroidissement lent, en décantant avant la prise en masse; l'argent déposé par électrolyse affecte également la forme de belles dendrites du système régulier.

Une des propriétés les plus singulières de l'argent, propriété qu'il partage avec la litharge, et à un moindre degré avec quelques autres métaux, est la faculté d'absorber à l'état de fusion un volume d'oxygène considérable, pouvant atteindre 22 fois celui du métal. Il serait intéressant de rechercher si cette absorption obéit aux lois physiques de la dissolution des gaz dans les liquides. Quoi qu'il en soit, au moment où l'argent ainsi chargé de gaz commence à se solidifier, le fluide élastique se dégage brusquement, en soulevant ordinairement la couche superficielle déjà prise. Il se forme ainsi un ou plusieurs petits cratères d'éruption. Ce phénomène, connu sous le nom de *rochage*, peut donner lieu à des projections; on l'observe toutes les fois que le métal se solidifie après avoir été longtemps maintenu liquide au contact de l'air. Pour réussir, il convient d'employer de l'argent pur. La présence de l'or ou de 1 à 2 pour 100 de cuivre empêche le rochage et l'absorption de l'oxygène.

*Propriétés chimiques.* — L'argent est complètement inaltérable au contact de l'air sec ou humide, à froid et à chaud; le métal fondu dissout l'oxygène, mais sans s'unir à lui, puisqu'il l'abandonne en se refroidissant. Cependant, à une très-haute température, les vapeurs d'argent se combinent à l'oxygène et se déposent sur les parois de la coupelle en chaux où se fait l'expérience, sous forme d'un enduit noir d'oxyde. Ce résultat conduit à faire admettre que l'oxyde d'argent appartient à cette classe de corps pour lesquels on observe une stabilité thermiquement périodique, et l'on peut se demander si l'absorption de l'oxygène par le métal incandescent ne serait pas due à la formation d'une certaine proportion d'oxyde restant mélangé à l'argent et se décomposant au-dessous de 1000°.

L'ozone humide s'unit directement à l'argent, à la température ordinaire, et le convertit en bioxyde noir.

Le soufre, le sélénium, le chlore, le brome, l'iode réagissent facilement sur ce métal, les trois derniers à froid.

L'argent forme des alliages avec un certain nombre de métaux.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus ne paraissent pas l'attaquer. Cependant, lorsqu'on chauffe de l'acide chlorhydrique avec de l'argent précipité et divisé, il se forme des quantités très-sensibles de chlorure. L'acide sulfurique concentré et chaud dissout le métal avec dégagement d'acide sulfureux et formation de sulfate; l'acide azotique moyennement concentré est le meilleur dissolvant; son action commence déjà à une température peu élevée, elle est accompagnée d'un dégagement de bioxyde d'azote.

Les alcalis caustiques même fondus n'altèrent pas sensiblement ce corps; aussi s'en sert-on pour les vases dans lesquels on concentre la potasse et la soude.

L'hydrogène sulfuré noircit l'argent en présence de l'humidité et forme du sulfure; l'acide iodhydrique est également décomposé avec production d'iodure.

*Usages.* — L'argent, en raison de son inaltérabilité à l'air dans les conditions ordinaires, est utilisé comme métal monétaire et dans la bijouterie ; on en recouvre les métaux altérables, et notamment le cuivre et le bronze, en employant les procédés galvaniques. Ses préparations servent surtout en photographie et en médecine.

*Analyse.* — L'étincelle dans les solutions d'azotate d'argent donne deux raies très-brillantes : 546,4 ; 520,7. On reconnaît facilement l'argent libre en le fondant au chalumeau, il donne un globule inoxydable à chaud, blanc et malléable après refroidissement, soluble dans l'acide azotique et dont la solution précipite en blanc par l'acide chlorhydrique.

*Équivalent.* — L'équivalent se confond avec le poids atomique. Il a été déterminé par un grand nombre d'expérimentateurs, par une méthode décrite déjà à l'occasion du chlore et des équivalents en général (voyez pages 205, 369) : A = 107,93.

## Or.

La beauté de l'or métallique, son inaltérabilité au contact de l'air, sa malléabilité et sa ductilité remarquables, ainsi que sa rareté, ont désigné de tout temps et dans toutes les civilisations ce métal comme un objet précieux, très-propre à servir aux échanges et aux transactions commerciales, aussi bien qu'à la décoration et à la bijouterie.

*État naturel.* — L'or natif, pur et dégagé de toute combinaison, tout au plus allié à des proportions variables d'argent et de cuivre, est le minerai le plus important et presque le seul exploité. C'est dire que ce métal a dû fixer l'attention de l'homme dès la plus haute antiquité.

Les tellurures d'or de Transylvanie et l'amalgame trouvé à Choco, dans la Nouvelle-Grenade, sont très-rares et ne donnent lieu qu'à une production fort limitée.

Signalons encore l'électrum ou alliage d'or et d'argent, contenant 30 à 40 pour 100 de ce dernier métal ; l'or palladié du Brésil, qui renferme 10 à 15 pour 100 de palladium ; l'alliage d'or et de rhodium du Mexique et de la Colombie, contenant depuis 35 jusqu'à 60 pour 100 de rhodium.

Voici quelques analyses d'or natif :

| | Sibérie. | Australie. | Californie. | Sénégal. | Transylvanie |
|---|---|---|---|---|---|
| Or. . . . . | 98,96 | 99,28 | 96,42 | 86,80 | 84,80 |
| Argent . . . . | 0,16 | 0,44 | 3,58 | 11,80 | 14,68 |
| Fer. . . . . | | 0,20 | | | 0,13 |
| Cuivre . . . . | | 0,07 | | 0,90 | 0,04 |
| Bismuth. . . . | | 0,01 | | | |

L'or natif se présente sous la forme de cristaux réguliers du premier système, de dendrites, de filaments, de paillettes et de grains à formes arrondies, irrégulières et tourmentées. Ces grains prennent le nom de *pépites* lorsqu'ils dépassent certaines dimensions. Les plus grosses pépites trouvées jusqu'à présent pesaient 36 kilogrammes (Oural), 42 kilogrammes (Californie), 84 kilogrammes (Australie).

L'or natif est essentiellement un minerai de filons, mais son exploitation la plus productive et la moins coûteuse repose sur le traitement des alluvions anciennes formées par la destruction et le transport des roches et des filons aurifères. L'action des agents atmosphériques, en délitant et en désagrégeant ces roches, celle de l'eau, qui a entraîné leurs débris au loin, en leur faisant subir un véritable lavage ou triage mécanique et en laissant déposer le métal dense au fond de certains bassins naturels ou placers, tout ce travail gigantesque résultant d'une série de siècles a, en effet, abrégé de plus de moitié la part de l'homme dans l'extraction.

Le quartz est la véritable gangue de l'or. Le spath calcaire et le sulfate de baryte qui l'accompagnent dans les filons n'y sont jamais intimement mélangés et datent d'une époque évidemment plus ancienne. On trouve, du reste, le quartz associé à l'or et imprégné par ce métal aussi bien dans les filons que dans les débris des terrains d'alluvion.

Les filons quartzeux aurifères traversent des micaschistes, des schistes talqueux anciens, des granites, des porphyres, des serpentines. Par une étude attentive de la répartition du métal dans sa gangue, Rivot est arrivé à supposer que les grands filons quartzeux exploités ne sont que des croiseurs, qui se seraient rouverts au moment du remplissage d'autres veines ou filons plus petits et autrement dirigés. L'or et les pyrites de ces derniers auraient pénétré aux points de croisement dans les réouvertures des grands filons quartzeux. On a constaté, en effet, que le minerai riche se trouve toujours disposé en colonnes dont l'axe est incliné par rapport à la direction principale des grands filons. Généralement, le métal précieux est accompagné de pyrites arsenicales, qui apparaissent plus ou moins près des affleurements.

La composition des alluvions est variable. Le plus souvent elles forment, comme en Californie, des bancs composés de trois assises. L'étage supérieur est de l'argile, la partie moyenne du sable, tandis que l'assise inférieure est constituée par du gros gravier et des galets. Comme on pouvait le prévoir d'après la densité relative des principes, la richesse métallique croît de haut en bas. A côté des paillettes et pépites d'or, les portions de ces alluvions enrichies par des lavages renferment quelques minéraux lourds, tels que l'oxyde magnétique de fer, le rutile et le fer titané, des zircons, des spinelles, du corindon, du grenat, de la topaze, plus rarement du diamant et du platine.

Un grand nombre d'alluvions contemporaines, de sables enlevés aux roches anciennes et charriés journellement par les fleuves et les torrents (Rhin, Garonne, Rhône, Ariège, etc.), renferment des paillettes d'or. La proportion de ce métal y est rarement suffisante pour permettre une exploitation fructueuse.

*Extraction de l'or.* — Elle s'effectue industriellement dans les pays suivants : Australie, province de Victoria et Nouvelle-Galles du Sud; Amérique du Nord, Californie, Colorado, monts Alleghanis, Nouvelle-Écosse, Mexique; Amérique du Sud, Chili, Venezuela; Guyane française; Nouvelle-Zélande et Tasmanie; Russie, versant oriental de l'Oural; Hongrie, Transylvanie; Silésie; Tyrol, Italie, etc.

On commence avant tout par déterminer la richesse approximative des matériaux aurifères. Dans beaucoup de cas on se contente d'exécuter sur une petite échelle une opération semblable à celle qui doit servir à la séparation en grand. Les sables aurifères sont lavés à la sébile, et le résidu métallique, débarrassé par un aimant de l'oxyde magnétique qui l'accompagne, est pesé; ou bien, le minerai pulvérisé est traité par le mercure. D'autres fois, on procède à une analyse plus rigoureuse au moyen de la méthode de la fonte plombeuse. Elle consiste à réunir dans un seul culot de plomb l'or et l'argent disséminés dans le minerai; le plomb obtenu est soumis à la coupellation, c'est-à-dire oxydé à température élevée dans une coupelle en terre d'os, qui absorbe la litharge et qui est placée dans le moufle d'un fourneau à réverbère spécial (voyez *Essai de l'or et de l'argent*). Le bouton d'or argentifère qui reste est pesé et analysé comme il est dit plus loin (*Essai de l'or et de l'argent*).

Voici quelques détails relatifs aux essais par fonte plombeuse :

Les quartz aurifères à peu près exempts de pyrites arsenicales sont directement fondus dans un creuset avec du carbonate de soude sec, de la litharge et un peu de borax. Lorsque le tout est amené à fusion tranquille, on ajoute par portions un mélange intime de litharge et de charbon. Le plomb mis en liberté se réunit au fond du creuset en entraînant l'or et l'argent. Après refroidissement on trouve un culot unique de plomb que l'on coupelle. On emploie :

1 partie de minerai pulvérisé (20 à 100 grammes),

1 partie de carbonate de soude sec,

2 parties de litharge et un peu de borax; puis on ajoute un mélange de 60 grammes de litharge et de 2 grammes de charbon.

Le culot de plomb obtenu pèse 40 à 50 grammes.

Les minerais pyriteux doivent subir avant la fonte un grillage lent et progressif, que l'on termine au rouge vif. Aux fondants indiqués tout à l'heure on ajoute un poids de borax sec égal à celui du minerai.

D'après Rivot, lorsque la teneur des minerais pyriteux ne dépasse pas 1/1000 pour l'or et 10/1000 pour l'argent, les essais par voie sèche donnent des pertes pouvant aller de 30 à 50 pour 100.

Les principes sur lesquels reposent les procédés d'exploitation sont fort simples.

1° L'or, qui n'est que mélangé à la gangue ou aux débris de roches, est séparé par une simple opération mécanique ou par un lavage suivi de l'action dissolvante du mercure. L'amalgame d'or est soumis à la distillation pour éliminer le mercure. Il reste de l'or allié à de l'argent; cet alliage est affiné.

2° Certains minerais contenant à la fois du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine, ne cèdent leur or ni par lavage ni par amalgamation. Ils peuvent être traités par fonte plombeuse à peu près comme dans la méthode d'essai. Si le prix de revient de cette opération n'est pas rémunérateur, on les soumet à l'action du chlore gazeux après un grillage complet ; l'or est converti en chlorure d'or, que l'on élimine par lavage; la solution est précipitée par l'hydrogène sulfuré, et le sulfure d'or est calciné.

Rivot a indiqué le procédé suivant pour le traitement des minerais rebelles. Ceux-ci, mélangés à de l'oxyde de manganèse ou à de l'oxyde de fer, sont grillés au rouge sombre par de la vapeur d'eau surchauffée. Ils peuvent, après cela, subir l'amalgamation avec plein succès.

Après ce rapide aperçu, nous donnerons encore quelques détails concernant les procédés d'extraction les plus importants par lavage et par amalgamation.

Les alluvions sont soumises à des lavages et à des séparations mécaniques plus ou moins perfectionnés, jusqu'à ce que le métal apparaisse en nature ou soit amené à un état tel que l'amalgamation devienne possible et profitable. Dans les grandes exploitations, qui ont généralement remplacé le travail à la sébile ou au berceau des premiers chercheurs d'or, on fait usage d'un long canal ou *sluice* en planches, de $0^m,30$ de largeur et de 100 à 1000 mètres de longueur, incliné, à fond raboteux, muni d'aspérités et de cavités dans lesquelles on introduit du mercure. Les terres aurifères, disposées à la partie supérieure du sluice, sont entraînées par un fort courant d'eau. L'or gagne le fond du canal, où il est retenu par les saillies et par le mercure, tandis que le sable et les galets s'échappent par l'autre extrémité du canal.

En Californie on utilise, pour désagréger les terrains d'alluvion, l'effet mécanique de puissants jets d'eau amenés par des conduits de bassins élevés.

Les minerais quartzeux sont broyés, enrichis par lavage et soumis à l'amalgamation.

Cette opération s'effectue le mieux sous des meules verticales assez lourdes, tournant dans des auges circulaires. Le minerai et le mercure (on en emploie 30 à 40 fois autant qu'il y a d'or et d'argent) sont d'abord triturés à sec pendant quatre heures avec une vitesse de 1 à 2 tours par minute. On ajoute ensuite de l'eau, de manière à amener peu à peu le produit à l'état de bouillie claire. Celle-ci est écoulée dans des cuves, où elle se sépare en amalgame avec excès de mercure, qui gagne le fond, et en boues qui se déversent dans des cylindres débourbeurs munis d'agitateurs et de bondes disposées à diverses hauteurs ; on les y soumet à l'action d'une nouvelle proportion de mercure (10 à 12 pour 100 du poids de le métal employé au début). Par des décantations progressives de haut en bas, on finit par éliminer la majeure partie des substances non métalliques.

*Préparation de l'or pur.* — Rien n'est plus aisé que d'obtenir de l'or pur, en se fondant sur la facilité avec laquelle le métal est réduit de ses solutions, soit en liqueur acide, soit en liqueur alcaline. Ainsi le chlorure d'or est réduit par le sulfate ferreux, le nitrate mercureux, le chlorure d'antimoine, l'acide oxalique, l'acide sulfureux ; le métal précipité sous forme d'éponge ou de poudre très-divisée est bien lavé, séché et fondu avec un peu de nitre et de borax. Le procédé suivant donne de bons résultats. L'or est dissous dans l'eau régale ; la solution est évaporée pour chasser l'excès d'acide, et le résidu repris par l'eau est additionné d'acide oxalique ; on chauffe légèrement pour déterminer la réaction réductrice :

$$[2(AuCl^3) + 3(C^2H^2O^4) = 2Au + 6ClH + 6CO^2].$$

*Propriétés.* — L'or est un métal doué d'un bel éclat jaune, qui passe au rouge lorsqu'il est vu sous plusieurs réflexions successives. Réduit en feuilles assez minces, il est vert bleuâtre par transparence. Au moment où il se précipite d'une solution sous l'influence d'un agent réducteur et dans un grand état de division, il laisse passer une lumière bleue ou bleu-violacé.

La densité du métal solidifié après fusion est égale à 19,258 ; celle de l'or écroui est un peu plus forte et égale à 19,367.

Il occupe le premier rang parmi les métaux ductiles et malléables : avec $0^{gr},05$ d'or on prépare des fils de 162 mètres de longueur. Les feuilles d'or battu peuvent être amenées à une épaisseur qui ne dépasse pas 1/12000 de millimètre.

La dilatation linéaire de zéro à 100 degrés est de 0,001466.

La chaleur spécifique de l'or est égale à 0,0298.

La conductibilité calorifique est égale à 98,1 (Calvert et Johnson), 53,2 (Wiedemann et Franz), celle de l'argent étant 100.

La conductibilité électrique est égale à 73 à 19 degrés, celle de l'argent étant 100.

Les formes cristallines de l'or dérivent du premier système, octaèdres, dodécaèdres rhomboïdaux, etc.

L'or fond à 1250 degrés environ (1381 Pouillet, 1037 E. Becquerel); il est beaucoup moins volatil que l'argent, et n'est réduit en vapeurs que sous l'influence de la chaleur du chalumeau oxyhydrique.

Lorsqu'il est fondu, il paraît vert.

Le métal peut être soudé à lui-même sans fusion.

*Propriétés chimiques.* — L'or n'est altéré à aucune température par l'oxygène, par l'air ou par l'eau. Pris isolément, les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, étendus ou concentrés, sont sans action, à froid ou à chaud. Le chlore libre gazeux ou en solution, ou tout mélange susceptible de mettre du chlore en liberté, attaque le métal, en produisant du chlorure d'or soluble dans l'eau. On emploie généralement, à cet effet, l'eau régale ou mélange de 1 partie d'acide azotique avec 2 à 3 parties d'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique concentré et chaud, additionné d'acide azotique, dissout l'or divisé et donne une liqueur jaune, d'où le métal se sépare de nouveau par la dilution.

L'or n'est attaqué par les alcalis en fusion qu'au contact de l'air. Dans ces conditions l'oxygène est absorbé et il se forme un aurate alcalin. Il en est de même avec le salpêtre fondu.

L'hydrogène sulfuré et le soufre sont sans action sur l'or, mais les persulfures alcalins le convertissent en sulfure. Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine se combinent à chaud avec l'or.

*Usages.* — L'or sert comme métal monétaire et dans la bijouterie; dans les deux cas on l'allie à une certaine proportion de cuivre pour augmenter sa dureté.

La dorure des métaux moins nobles, des cadres, des lambris, etc., ainsi que la décoration des porcelaines, la peinture sur verre, en consomment aussi une certaine proportion.

*Analyse.* — L'or métallique pur est facile à caractériser. Lorsqu'il est mélangé à d'autres substances qui masquent ses propriétés, on l'isole par une solution préalable dans l'eau régale, suivie d'une précipitation par l'un des agents réducteurs cités plus haut, acide sulfureux ou sulfate ferreux. Voyez, pour plus de détails, les caractères des sels d'or et les alliages de ce métal avec d'autres.

On dose toujours l'or à l'état métallique.

Avec une étincelle assez courte dans le chlorure d'or concentré, on obtient les raies suivantes : 627,8 (vive); 583,6 (très-vive); 565,8; 523,0; 506,3; 479,3. La raie 479,3 devient très-vive avec une forte étincelle.

*Équivalent ; poids atomique.* — Berzélius a déterminé l'équivalent l'or en réduisant par l'hydrogène le chloro-aurate de potassium. Levol éduit le chlorure d'or par l'acide sulfureux et a dosé l'acide sulfurique mé d'après l'équation

$$[2\,AuCl^3 + 3\,H^2O + 3\,SO^2Aq = 2\,Au + 6\,ClH + 3\,SO^3Aq].$$

Ces deux méthodes, quoique très-distinctes, ont donné les nombres sez voisins 196,66 et 196,30.

# CHAPITRE XIV

## HUITIÈME FAMILLE — MÉTAUX DE LA MINE DE PLATINE

### PLATINE, IRIDIUM, OSMIUM, PALLADIUM, RHODIUM, RUTHÉNIUM

---

Le platine et les métaux qui l'accompagnent dans ses minerais forment une pléiade naturelle, qu'il y aurait quelque inconvénient à disjoindre dans un exposé où la préparation et les caractères physiques jouent un rôle important, bien que quelques-uns d'entre eux, tels que l'osmium, le ruthénium, le palladium, s'écartent sensiblement des autres par les propriétés chimiques ou par les types des combinaisons.

*Historique.* — Le minerai de platine a été observé à Choco et à Barbacoas, en Colombie, dès 1735. Antonio de Ulloa publia, en 1748, les premières notions un peu exactes sur ce produit, qui fut étudié successivement par Wood, Schefler, Lewis, Marggraff, Macquer, et surtout par Wollaston.

L'osmium et l'iridium ont été isolés simultanément par S. Tennant, en 1803 ; le premier métal avait déjà été entrevu par Fourcroy, Vauquelin et Descotils.

La connaissance du rhodium et du palladium est due à la sagacité de Wollaston, qui annonça d'une façon assez originale la découverte du dernier par une insertion anonyme dans un journal, faisant savoir au public que chez tel marchand de produits chimiques on pouvait voir un nouveau métal.

La présence du ruthénium dans le minerai de platine fut mise en lumière par les travaux de Claus (1846) ; il avait été entrevu par Ozann, en 1828, et méconnu par Berzélius, qui pensait que le sel rose caractéristique $Ru^2Cl^6.2ClK$ renfermait un chlorure susiridique et ne pouvait être attribué à la présence d'un *métal étranger* (Berzélius, *Traité de Chimie*, première édition française, t. IV, p. 456 et 457 ; 1831).

Les métaux de la famille du platine peuvent se diviser en deux groupes parallèles. Pour les uns, platine, iridium, osmium, la densité est un peu supérieure à 20 et le poids atomique se rapproche de 200; pour les autres, palladium, rhodium, ruthénium, la densité est comprise entre 10 et 12 et le poids atomique est voisin de 100. Il en résulte que pour les uns et les autres le volume spécifique ne s'écarte pas beaucoup de 10.

Cette similitude, qui les rapproche, du reste, de l'or et de l'argent, explique leur cohabitation dans le même minerai.

*État naturel.* — Le minerai de platine ou la mine de platine, comme on l'appelle généralement, se rencontre dans les alluvions et les sables gemmifères du versant oriental de l'Oural (Russie), au Brésil, en Colombie, à Saint-Domingue, à Bornéo, ainsi qu'en Californie et en Australie.

Il se compose :

1° De sable constitué par du quartz, du zircon, du fer chromé et quelquefois du fer titané : c'est le reste d'un lavage incomplet;

2° D'un alliage principalement formé d'osmium, d'iridium, de ruthénium et de rhodium, et connu sous le nom d'osmiure d'iridium ou d'osmium-iridium; cet alliage, insoluble dans l'eau régale, s'obtient comme résidu après le traitement de la mine par ce réactif; il offre l'apparence de plaques brillantes, rarement cristallines, de petites pépites munies d'aspérités ou de petites lamelles graphitoïdes;

3° D'un alliage intime de platine, d'iridium, de rhodium et de palladium, constituant la masse principale du minerai;

4° De cuivre et de fer métalliques;

5° D'or et quelquefois d'un peu d'argent.

Les minerais de Choco ou de Colombie ont un aspect qui leur est commun avec ceux de l'Orégon, de Californie et d'Australie. Ce sont, en général, de petites lames aplaties et brillantes. Déduction faite du sable et de l'osmium-iridium, ils offrent une composition assez semblable. Le minerai de l'Orégon est plus gris que les autres, mais à la loupe son aspect est le même; comme celui d'Australie et les premiers minerais de Californie, il est très-riche en osmiure. Le minerai de Russie est gris foncé et se présente à la loupe comme composé de petites pépites ressemblant par leur forme aux grains d'or.

On y trouve aussi de gros grains hérissés de pointes et comme fouillés à l'intérieur; le sable est composé de fer titané, de quartz et de zircons.

Voici la composition des principaux minerais de platine, d'après MM. Deville et Debray (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LVI, p. 449 et 452) :

| | Colombie. | | Californie. | | Orégon. | Espagne. | Australie. | Russie |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Platine. . . . . | 86,20 | 76,82 | 85,50 | 76,50 | 51,45 | 45,70 | 59,80 | 76,40 |
| Iridium . . . . . | 0,85 | 1,18 | 1,05 | 0,85 | 0,40 | 0,95 | 2,20 | 4,30 |
| Rhodium. . . . . | 1,40 | 1,22 | 1,00 | 1,95 | 0,65 | 2,65 | 1,50 | 0,30 |
| Palladium . . . . | 0,50 | 1,14 | 0,60 | 1,30 | 0,15 | 0,85 | 1,50 | 1,40 |
| Or. . . . . | 1,00 | 1,22 | 0,80 | 1,20 | 0,85 | 3,15 | 2,40 | 0,40 |
| Cuivre. . . . . | 0,60 | 0,88 | 1,40 | 1,25 | 2,15 | 1,05 | 1,10 | 4,10 |
| Fer . . . . . | 7,80 | 7,43 | 6,75 | 6,10 | 4,30 | 6,80 | 4,30 | 11,70 |
| Osmiure . . . . . | 0,95 | 7,98 | 1,10 | 7,55 | 37,30 | 2,85 | 25,00 | 0,50 |
| Sable . . . . . | 0,95 | 2,41 | 2,95 | 1,50 | 3,00 | 35,95 | 1,20 | 1,40 |
| Plomb ? . . . . . | » | » | » | 0,55 | » | » | » | » |
| Osmium et perte. . | » | » | » | 1,25 | » | 0,05 | 0,80 | » |

Composition du minerai de Goro-Blagodat, d'après Claus, et du minerai de Bornéo, d'après Bleckrode :

| | Goro-Blagodat. | Bornéo. |
|---|---|---|
| Platine . . . . . | 85,97 | 70,21 |
| Iridium. . . . . | 0,54 | 6,13 |
| Rhodium . . . . . | 0,96 | 0,50 |
| Palladium. . . . . | 0,75 | 1,41 |
| Osmium. . . . . | 0,54 | 1,15 |
| Partie insoluble dans l'eau régale. | 1,60 | 8,86 |
| Fer. . . . . | 6,54 | 5,80 |
| Cuivre . . . . . | 0,86 | 0,34 |
| Chaux. . . . . | 0,50 | » |
| Perte. . . . . | 1,30 | » |
| Or . . . . . | » | 3,97 |
| Oxyde de fer. . . . . | » | 1,13 |
| — de cuivre . . . . . | » | 0,50 |

Extraction et séparation des métaux de la mine de platine.

D'après les analyses précédentes, le platine forme l'élément le plus important de la mine. C'est surtout son extraction que l'on a en vue dans le traitement industriel.

*Platine.* — Jannety, orfèvre à Paris (1790), imagina le premier un procédé susceptible de fournir un métal utilisable. Il fondait à deux reprises dans un creuset la mine débarrassée de sable avec de l'acide arsénieux et de la potasse raffinée. Le fer et le cuivre oxydés dans cette opération passaient dans la scorie, et l'on obtenait un culot d'arséniure de platine et des autres métaux de la mine. Ces culots étaient d'abord grillés avec ménagement dans le moufle d'un fourneau à réverbère, puis plongés dans de l'huile et grillés de nouveau à température élevée. Après l'expulsion de l'arsenic, le résidu décapé à l'acide nitrique et bien lavé à l'eau distillée était frappé au mouton et forgé à chaud.

Le procédé de Wollaston a été pendant longtemps le seul utilisé pour la préparation du platine allié ou non à un peu d'iridium ; il sert encore aujourd'hui concurremment avec les méthodes par voie sèche de MM. Deville et Debray, dont nous parlerons plus loin.

La mine est mise en digestion à chaud avec de l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute peu à peu de l'acide nitrique jusqu'à utilisation complète de l'acide chlorhydrique, la liqueur est ensuite évaporée à consistance sirupeuse. L'opération peut se faire dans un appareil distillatoire permettant d'utiliser à nouveau le liquide acide condensé et de recueillir la petite quantité d'acide osmique qui se forme toujours.

Aujourd'hui, en France et en Angleterre, on place l'acide dans un pot de terre cylindrique fermé à sa partie supérieure par un couvercle percé de deux trous munis de tubes : par l'un on verse l'acide, par l'autre s'échappent les vapeurs nitreuses chargées d'acide osmique, qui doivent être rejetées avec grand soin hors de l'atelier. Le minerai est distribué sur une série d'assiettes en porcelaine, percées à leur centre d'un trou au moyen duquel on les superpose parallèlement à elles-mêmes le long d'un axe en porcelaine, de manière à donner à l'appareil entier la forme d'un guéridon à plusieurs étages.

La dissolution rouge foncé est bouillie tant qu'il se dégage du chlore par suite de la transformation du chlorure alladique en chlorure palladeux[1] :

$$PdCl^4 = Cl^2 + PdCl^2.$$

Cette solution contient du platine, de l'iridium, du rhodium et du palladium, ainsi que du fer, du cuivre, de l'or et des traces d'argent, dont le chlorure n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau régale. On y ajoute une solution concentrée de sel ammoniac, qui précipite presque tout le platine et une grande partie de l'iridium sous forme de chlorures doubles, $[MCl^4 . 2ClAzH^4]$; $MCl^2 . ClAzH^4$; $M = Pt$ ou Ir. Le rhodium, e palladium, avec une petite quantité de platine et d'iridium, restent dans l'eau mère[2].

Le chloroplatinate d'ammoniaque mélangé de chloro-iridate est desséché et chauffé graduellement au rouge sombre ; on expulse ainsi du chlore et du sel ammoniac, et il reste une éponge métallique peu cohérente, connue sous le nom de *mousse de platine ;* celle-ci est agglomérée et amenée à l'état de métal compact par compression et martelage à chaud. Le platine possède, en effet, comme le fer, la précieuse propriété de se souder à lui-même à une température élevée.

La mousse, avant d'être comprimée, doit être amenée avec de l'eau à

1. Le chlorure palladique prend naissance par l'action de l'eau régale concentrée ; mais il se décompose facilement en chlore et en chlorure palladeux lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau ou pendant l'évaporation à sec.

2. Cette eau mère est mise en contact avec des fragments de fer qui en précipitent tous les métaux de valeur sous la forme d'une poudre contenant surtout du rhodium, 12 à 15 pour 100, de l'iridium, du palladium et un peu de platine. Nous désignerons dans la suite ce précipité sous le nom de *résidu en poudre*

l'état de bouillie bien homogène et de grande division. Si elle contenait des portions hétérogènes trop fortement agglomérées, celles-ci ne se souderaient pas exactement aux portions voisines, et il resterait, après le travail du martelage, des vides imperceptibles au début, mais qui se gonflent sous l'influence de l'hydrogène absorbé par le métal, lorsque celui-ci est exposé à la flamme. La compression de la bouillie, passée au tamis fin, a lieu dans un cylindre en laiton légèrement conique, dans lequel s'emboîte un bouchon également conique.

Ainsi préparé, le platine contient toujours un peu d'iridium qui, loin d'altérer ses propriétés, lui communique plus de dureté, de résistance et d'élasticité.

On peut obtenir du platine pur et exempt d'iridium en utilisant une observation de Claus. Le perchlorure d'iridium [$IrCl^4$] $IrCl^2$ se décompose sous l'influence de la lumière ou par évaporation à sec, et se trouve ainsi ramené à l'état de sesquichlorure, [$2IrCl^4 = Cl^2 + Ir^2Cl^6$], qui forme un sel double ammoniacal beaucoup plus soluble que le composé [$IrCl^4 . 2ClAzH^4$], et qui, de plus, n'ayant pas la même forme cristalline que le chloroplatinate, n'a aucune tendance à se précipiter avec lui. Le platine du commerce étant dissous dans l'eau régale et la dissolution étant évaporée à sec ou exposée pendant quelques jours à la lumière diffuse, on obtient par l'addition du sel ammoniacal à la solution du résidu un précipité jaune clair, uniquement constitué par du chloroplatinate d'ammoniaque, et qu'une calcination convertit en platine.

La meilleure manière de se procurer du platine pur est de le fondre et de l'affiner dans la chaux. Le platine du commerce, provenant de deuxième et de troisième dissolution, est à peu près exempt d'iridium, mais il peut renfermer des traces d'osmium et de silicium ; fondu sur la chaux au feu d'oxydation, il se dépouille complètement ; il se dégage de l'acide osmique, et la silice s'unit à la chaux et fond sous forme d'une perle incolore.

A la Monnaie de Russie l'extraction du platine se fait de la manière suivante : Le minerai, tamisé et pulvérisé, est attaqué par l'eau régale dans de grandes capsules chauffées au bain de sable (1 partie acide nitrique à 25° Baumé et 3 parties acide chlorhydrique à 20 degrés ; 8 kilogrammes de ce mélange pour 3 kilogrammes de minerai). On chauffe pendant trois jours, puis on décante pour reprendre le résidu par une nouvelle eau régale, et cela jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Les dissolutions acides pesant de 50 à 55 degrés Baumé sont étendues avec de l'eau chargée de chlorure platinico-calcique provenant du lavage des dépôts de l'opération qui va suivre, jusqu'à ce qu'elles marquent 35 degrés. On y verse assez de lait de chaux pour laisser au liquide une *faible réaction* acide ; on précipite ainsi à l'état d'oxydes l'iridium, le rhodium,

le fer, le cuivre et une partie du palladium. Le dépôt est filtré et lavé. La solution de chlorure platinico-calcique est concentrée à moitié de son volume dans la porcelaine et desséchée dans des capsules en platine. Le résidu est calciné au rouge dans un moufle; le produit est lavé pour éloigner le chlorure de calcium, puis traité par l'acide muriatique. La mousse est comprimée à la presse hydraulique, calcinée au blanc et forgée au marteau. Le métal ainsi obtenu est plus aigre que le métal français ou anglais, parce qu'il contient du cuivre et du fer et un peu d'osmium.

| | |
|---|---|
| Platine | 97,00 |
| Iridium | 1,20 |
| Palladium | 0,25 |
| Rhodium | 0,50 |
| Cuivre | 0,40 |
| Fer | 1,55 |

MM. Deville et Debray ont proposé une méthode appelée par voie mixte, qui est très-expéditive et donne du platine très-pur.

La dissolution dans l'eau régale est évaporée jusqu'à commencement de décomposition et le résidu est calciné au rouge dans un creuset fermé. La poudre qui reste est lavée dans une sébile, à la manière de l'or ou du minerai de platine. On obtient ainsi une poudre dense et brillante de platine, qu'on peut réunir par compression ou fondre immédiatement au chalumeau, tandis que l'on sépare, sous forme d'oxydes légers, le fer, le cuivre, l'iridium, le rhodium et le palladium. Ces oxydes sont recueillis, empâtés avec de l'acide sulfurique concentré et chauffés à 300°. On dissout ainsi le fer et le cuivre ; il reste de l'iridium et du rhodium, qu'on calcine fortement dans un creuset de charbon de cornue, pour ramener les oxydes à l'état métallique. Les métaux ainsi isolés peuvent alors être mélangés par fusion au platine, pour obtenir des alliages qui sont préférables au métal pur dans la plupart des applications.

Les méthodes d'obtention et de révivification du platine pur ou allié à l'iridium et au rhodium, proposées par MM. Deville et Debray, sont essentiellement fondées sur la fusion du métal au moyen du chalumeau à gaz tonnants. Nous décrirons donc d'abord les appareils qui servent à cette opération, en mettant en œuvre des quantités relativement considérables.

L'organe essentiel est le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. On peut y brûler indifféremment de l'hydrogène pur ou du gaz de l'éclairage. Avec le premier on obtient une température plus élevée. Ce chalumeau, connu depuis longtemps, a été approprié aux expériences sur une grande échelle, comme le montrent les figures 281 et 282. Le gaz combustible arrive par le tube I (fig. 281) et le robinet *r* dans le gros

tube externe BF trois fois recourbé, glissant en B dans un tube plus large A, de façon qu'on puisse abaisser ou élever à volonté les deux branches verticales. Ce tube offre une partie mobile en F, ce qui permet de déplacer la branche F*e* dans un plan vertical. Le gaz est enflammé à l'extrémité *c*. Un tube plus petit l'*r'bf* amène de l'air ou de l'oxygène jusqu'à l'extrémité *f*, sur laquelle on ajuste des bouts de chalumeau à ouvertures variables. Le chalumeau de la figure 282 présente un dispositif un peu différent et plus fréquemment usité quand on emploie de l'oxygène. Pour fondre 12 à 15 kilogrammes de platine, les sections des robinets, surtout de celui qui amène le gaz de l'éclairage, doivent être assez considérables et avoir de 75 à 100 millimètres carrés. Dans ce cas le trou

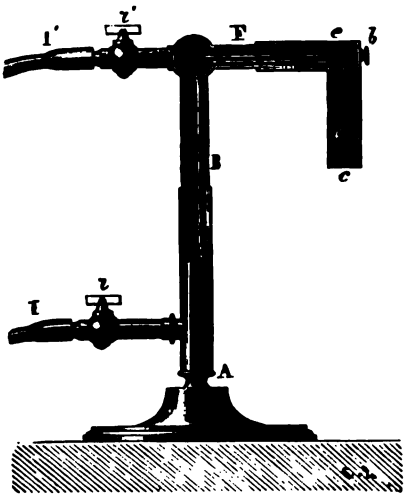



Fig. 281. — Chalumeau de MM. Deville et Debray.

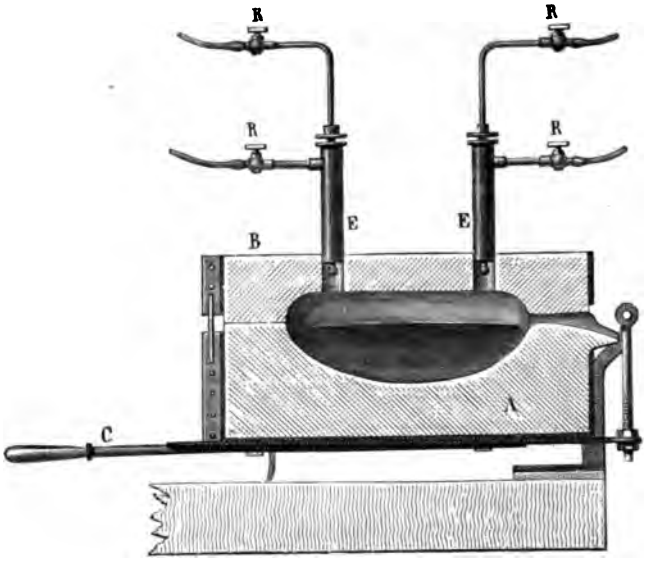



Fig. 282. — Four pour la fusion du platine.

en platine par où s'échappe l'oxygène aura au moins 2 millimètres de

diamètre, et l'on doit être en mesure de donner au gaz oxygène une pression de 4 à 10 centimètres.

Le four où se fait la combustion est en chaux. La figure 282 représente un appareil de ce genre employé pour les opérations en grand. On y voit la sole A et la voûte B percée de deux trous, par lesquels passent deux chalumeaux oxyhydriques EE. Pour les fusions moins importantes, la pièce qui sert de voûte ne présente qu'un canal circulaire percé au centre. Les produits de la combustion s'échappent par le canal de coulée. L'appareil peut être incliné pour la coulée en soulevant la poignée C; il repose, en effet, sur une plate-forme supportée elle-même par deux tourillons mobiles autour d'un axe horizontal dont le prolongement passerait à la hauteur du trou de coulée. Grâce à cette disposition, l'extrémité de ce trou ne se déplace pas pendant que l'on verse

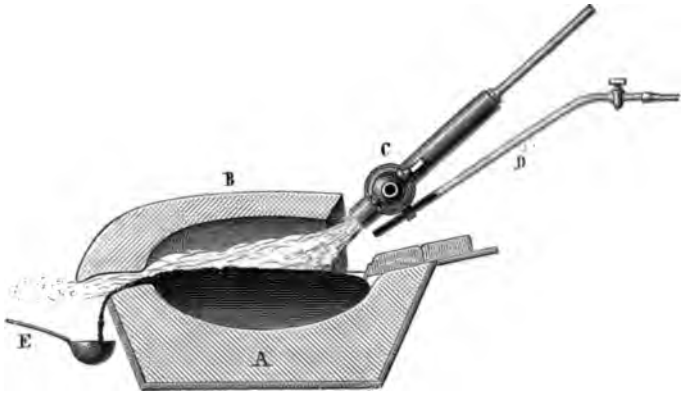



Fig. 283. — Appareil à coupellation.

le métal, et il n'y a aucune incertitude sur la position à donner à la lingotière. La sole et la voûte sont ellipsoïdales; comme il serait impossible de les tailler de cette dimension dans un seul bloc de chaux, on encastre solidement et avec soin, pour éviter les vides, des morceaux de chaux bien taillés dans deux cylindres elliptiques en tôle, dont l'un est fixé avec des boulons à la plate-forme mobile, et l'on creuse avec la gouge la sole elliptique, le trou de coulée et la voûte, ainsi que les cheminées des chalumeaux. Dans ces derniers temps, on a même remplacé la chaux par de la pierre calcaire de Paris. Celle-ci se décarbonate à la surface et sert aussi bien que la chaux, en offrant le grand avantage de se laisser plus facilement tailler et travailler.

Dans la coupellation du platine allié au plomb on fait usage d'un tronc de cône en tôle (fig. 283), fermé du côté de la petite base et rempli en A de cendres d'os fortement comprimées et battues. On y creuse, du côté de la grande base, une petite sole de 12 à 14 centimètres d'ouverture. Une

voûte B, faite avec un têt à rôtir fortement échancré en avant, recouvre la coupelle.

Les flammes de trois chalumeaux C, alimentés par le gaz de l'éclairage et le vent de deux buses D, pénètrent dans le four et sortent par le trou de coulée.

Les fusions au creuset ont lieu dans un appareil (fig. 284) composé de trois pièces superposées en chaux vive bien cuite, légèrement hydraulique. La matière est placée dans un creuset en charbon de cornue, fermé par un couvercle, disposé dans un second creuset en chaux vive surmonté d'un cône circulaire et reposant sur un fromage de même matière. Les pièces du four sont fortement cerclées avec des fils de fer très-doux.

Fig. 284. — Four au gaz tonnant pour la fusion des métaux réfractaires dans un creuset de chaux.

*Extraction du platine par simple fusion.* — Il est très-facile, avec les fours à fusion dont nous venons de donner une idée, de préparer un alliage triple de platine, d'iridium et de rhodium, ayant toutes les qualités du platine, avec l'avantage de présenter un peu plus de roideur et une résistance plus grande à l'action de la chaleur et des réactifs. La composition de cet alliage variera avec la nature du minerai employé, et l'on est toujours maître de la modifier à volonté, en mélangeant divers minerais de composition connue dans des proportions calculées d'avance, ou en ajoutant une certaine proportion d'osmiure d'iridium à un minerai donné.

Le principe de cette méthode repose, en effet, sur la volatilisation complète de l'or et du palladium sous forme métallique, de l'osmium à l'état d'oxyde. Le cuivre et le fer s'éliminent comme oxydes unis à la chaux. Les trois métaux cités plus haut résistent seuls à ce traitement et se retrouvent à l'état d'alliage.

Les minerais des analyses 1, 4 et 8 du tableau de la page 706 donnent des alliages composés comme il suit :

| | 1 | 4 | 8 |
|---|---|---|---|
| Platine | 96,10 | 90,30 | 94,00 |
| Iridium | 2,40 | 7,90 | 5,70 |
| Rhodium | 1,50 | 1,10 | 0,30 |

Il suffit de fondre le minerai dans un four en chaux muni d'une voûte percée de deux trous, l'un pour le passage du chalumeau, l'autre fermé par un bouchon mobile en chaux, pour l'introduction progressive du minerai. Afin d'éviter l'usure du four, on ajoute de la chaux comme fondant; elle forme avec l'oxyde de fer une ferrite fusible.

*Procédé par coupellation.* — Le minerai est fondu dans un creuset de terre avec un mélange à parties égales de plomb et de galène. Le fer et le cuivre réagissent sur la galène et passent à l'état de sulfures, et l'on obtient une dissolution des métaux de la mine dans le plomb.

Une grande partie du plomb est éliminée par coupellation et conversion en litharge ; le reste est volatilisé dans un four en chaux. Le plomb platinifère constitue une masse métallique dure, cassante et clivable, et très-semblable d'aspect au bismuth ; il renferme en mélange tout l'osmiure d'iridium.

*Iridium.* — M. Fremy emploie le procédé suivant pour extraire l'iridium des résidus de la mine (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLIV, p. 385). On peut se servir du résidu en poudre ou des osmiures d'iridium. Ces derniers doivent être préalablement grillés, comme nous le dirons plus loin, lorsqu'il sera question de l'osmium et du ruthénium, afin d'expulser la majeure partie de ces deux métaux sous forme d'acide osmique et d'oxyde de ruthénium. Le produit de ce grillage et le résidu en poudre[1] sont chauffés dans des creusets en terre réfractaire avec 4 parties de salpêtre. On reprend par l'eau bouillante, qui enlève de l'osmium et du ruthénium (voyez plus loin). La partie insoluble est traitée par l'eau régale, qui dissout l'iridium oxydé par le nitre, tandis qu'il n'agissait pas sur le métal libre[2]. Grâce à la potasse que la masse renferme encore, il se forme un chlorure double qui colore l'eau bouillante en brun, et qui se dépose en octaèdres réguliers de couleur brun-noirâtre ; on achève la précipitation en ajoutant du chlorure de potassium. Le chloriridate de potassium fournit de l'iridium pur par la calcination avec de la potasse ou dans un courant d'hydrogène.

MM. Deville et Debray commencent par réduire l'osmium-iridium en poudre fine. Cet effet ne peut être produit que par un tour de main consistant à fondre l'osmiure en paillettes avec 4 à 5 fois son poids de zinc; l'espèce d'alliage ainsi obtenu est chauffé, dans un creuset de charbon bien protégé, d'abord au rouge pendant une heure, puis au rouge blanc pendant deux heures, jusqu'à expulsion complète du zinc. On trouve

1. Précipité obtenu par le fer dans l'eau mère du chloroplatinate d'ammoniaque.

2. La dissolution de l'iridium dans le premier traitement à l'eau régale de la mine de platine est due à une espèce d'entraînement et s'opère à la faveur de la dissolution du platine; le phénomène est comparable à la dissolution dans l'acide nitrique du platine allié à un excès d'argent. L'iridium exempt de platine ne devient soluble dans l'eau régale qu'après fusion avec le salpêtre.

dans le creuset une masse poreuse, friable, facile à pulvériser, et dont le poids est égal à celui de l'osmiure employé. La poudre est intimement mélangée avec 5 fois son poids de bioxyde de baryum ou avec 3 fois son poids de bioxyde de baryum et 1 fois son poids de nitrate de baryte. On chauffe au rouge, pendant une heure, dans un creuset de terre. La matière noire obtenue est débarrassée d'acide osmique par une ébullition prolongée dans l'eau régale : la baryte est séparée exactement par l'addition de la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire pour la précipiter. Les chlorures métalliques dissous ont une couleur rouge-jaunâtre très-foncée. On évapore après avoir ajouté un excès d'acide chlorhydrique, et à la fin on introduit du sel ammoniac en morceaux, de manière à saturer la liqueur, et en quantité bien supérieure à ce qui est nécessaire pour précipiter l'iridium. On évapore à sec dans un étuve à 60°, et quand toute odeur acide a disparu, on lave avec une solution concentrée de sel ammoniac jusqu'à ce que le liquide passe incolore; on termine avec de l'eau un peu moins chargée de chlorhydrate ammonique; les métaux étrangers au groupe du platine, ainsi que le rhodium, se trouvent éliminés par cette opération. Le filtre retient un peu de chlororuthéniate d'ammonium et surtout du chlorure double d'iridium noir, que l'on sèche et que l'on calcine au rouge naissant; les dernières traces de chlore ou d'oxygène sont éliminées par l'hydrogène à chaud. Il reste une mousse métallique qu'on débarrasse d'une petite quantité de platine au moyen de l'eau régale. Cette poudre est fondue dans un mélange de nitre et de potasse, lavée avec soin et chauffée au blanc dans un creuset de charbon pour l'agglomérer, enfin portée dans un petit four en chaux pour la fusion du platine, alimenté par de l'hydrogène pur et de l'oxygène. On chauffe fortement pendant quelque temps et dans une atmosphère oxydante. Lorsque toute odeur d'osmium a disparu, on augmente la vitesse des deux gaz de manière que, leurs proportions étant convenablement gardées, l'oxygène s'échappe sous une pression de 4 à 5 centimètres de mercure. L'iridium est ainsi peu à peu amené à l'état de parfaite fluidité.

*Osmium.* — Il est toujours très-facile d'obtenir l'osmium pur et séparé des métaux qui l'accompagnent dans la mine, en le transformant préalablement par grillage ou par oxydation en acide osmique volatil, que l'on réduit ultérieurement par un procédé approprié. M. Fremy fait passer, au moyen d'un aspirateur E, un courant d'air privé en A d'acide carbonique et de poussières organiques, sur le résidu en paillettes ou en grains; celui-ci est placé, par l'intermédiaire d'une nacelle en platine ou en porcelaine, dans un tube en platine ou en porcelaine B chauffé au rouge. Le tube communique par une de ses extrémités avec deux ballons tubulés CC', refroidis extérieurement par un courant d'eau, et dont le dernier est mis en relation avec un flacon D rempli d'une solution de

potasse pour absorber les dernières traces d'acide osmique (fig. 285). Il convient d'éviter l'emploi de bouchons de liège qui réduiraient l'acide osmique, en reliant les diverses pièces de l'appareil par des joints rodés.

Le résidu en paillettes fournit environ 40 pour 100 d'acide osmique. Celui-ci est converti par la potasse en osmiate de potasse; la solution de ce sel additionnée d'alcool fournit par réduction un précipité rose, cristallin, d'osmite de potasse. Ce même sel se dépose en petites quantités, après concentration, lorsque l'on a fondu avec de la potasse le produit du grillage précédent et repris la masse par l'eau. (Voyez le procédé de M. Fremy pour la préparation de l'iridium.)

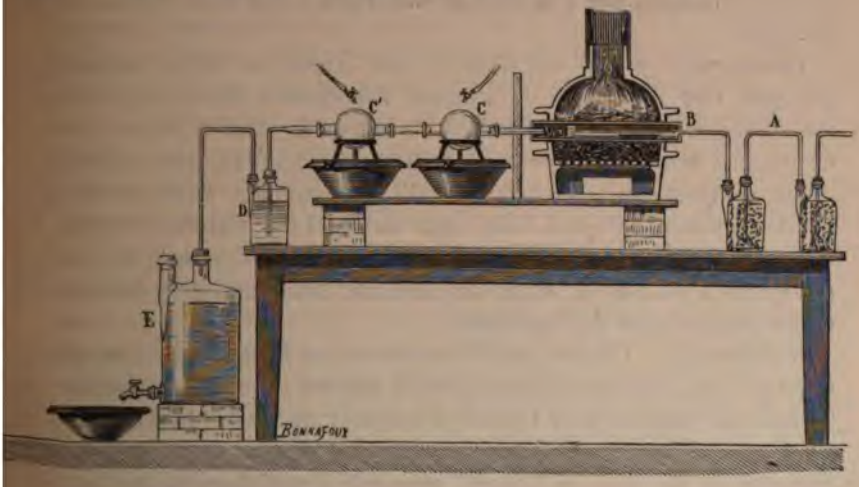



Fig. 285. — Appareil de M. Fremy pour le grillage de l'osmiure d'iridium.

L'osmite de potasse traité par le sel ammoniac fournit un composé jaune particulier $2(ClAzH^4) . OsO^2 . 2AzH^2$, qu'on lave avec du chlorhydrate d'ammoniaque et que l'on réduit à chaud dans un courant d'hydrogène.

Berzélius prépare l'osmium métallique en chauffant un mélange de vapeurs d'acide osmique et d'hydrogène.

MM. Deville et Debray maintiennent pendant une ou deux heures dans un creuset de terre, à la température de fusion de l'argent, un mélange intime de 5 parties 1/2 de bioxyde de baryum et de 1 partie d'osmiure d'iridium pulvérisé par le procédé décrit plus haut (voyez p. 713). La masse noire, pulvérisée grossièrement, est chauffée dans une cornue en verre avec 8 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide nitrique. On condense bien les vapeurs. Le liquide du récipient est distillé une seconde fois, et les vapeurs sont recueillies dans de l'ammoniaque di-

luée. L'osmiate d'ammoniaque est sursaturé par de l'hydrogène sulfuré, et la liqueur contenant le sulfure d'osmium est bouillie pendant un temps assez long et filtrée. Le sulfure, séché à une température modérée, est introduit dans un creuset de charbon de cornue bien fermé, protégé par un second creuset, en remplissant l'intervalle avec du sable. Le tout est chauffé pendant quatre ou cinq heures à la température de fusion du nickel. Il reste par la décomposition du sulfure un métal brillant, de couleur bleue plus claire que la couleur du zinc.

L'osmium, chauffé au rouge vif avec 7 ou 8 fois son poids d'étain dans un creuset de charbon, se sépare par un refroidissement lent en cristaux très-durs, que l'on isole en dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique.

Dissous dans 6 fois son poids de zinc, l'osmium fournit un alliage qui peut être débarrassé de zinc par l'application d'une température très-élevée. Le résidu, chauffé dans un creuset de charbon, à la chaleur développée dans un fourneau à gaz tonnant (fig. 184), fournit de l'osmium compact, complètement métallique, avec un éclat et un ton bleuâtres caractéristiques. Sous cette forme il est très-dur et raye le verre. Malgré la haute température à laquelle il a été soumis et qui est supérieure à celle de la fusion du rhodium, l'osmium retiré du creuset n'offre aucune trace de liquéfaction.

*Ruthénium.* — Claus a isolé le ruthénium en fondant l'osmiure d'iridium avec un mélange de potasse et de salpêtre (1 partie de potasse et 2 parties de salpêtre pour 1 partie d'osmiure). Après une heure et demie de calcination au rouge vif dans un creuset d'argent, on traite la masse refroidie par de l'eau. La liqueur, conservée dans l'obscurité et dans des flacons bien bouchés, dépose une poudre noire d'oxyde d'iridium contenant encore un peu de ruthénium, que l'on enlève par un nouveau traitement à la potasse et au salpêtre. La solution alcaline, de couleur orange, est neutralisée par l'acide azotique, qui y détermine un précipité d'acide osmieux hydraté, mélangé à 15 ou 20 pour 100 d'oxyde de ruthénium. L'osmium et le ruthénium se trouvaient dans la liqueur sous forme d'acide osmieux et d'acide ruthénique. Le dépôt noir est distillé avec de l'eau régale ; on a soin de condenser l'acide osmique ; il reste dans la liqueur un mélange de sesquichlorure et de tétrachlorure de ruthénium, que l'on précipite sous forme de sels doubles dont la décomposition pyrogénée fournit le métal,

Le procédé de Claus est loin d'être le plus avantageux ; aussi n'insistons-nous pas sur les détails grâce auxquels on arrive à séparer la totalité du métal contenu dans l'osmiure.

M. Fremy obtient de l'oxyde de ruthénium très-pur en plaçant quelques fragments de porcelaine à l'extrémité du tube de grillage décrit à l'occa-

sion de l'osmium. Le ruthénium, étant plus oxydable que le platine et que l'argent, absorbe l'oxygène quand on le chauffe dans un courant d'air et se convertit en peroxyde, dont une fraction est entraînée à la faveur des vapeurs d'acide osmique dans la partie antérieure du tube, où elle se dépose contre les fragments de porcelaine sous forme de très-beaux cristaux ; le résidu grillé se recouvre également de longues aiguilles d'oxyde. L'oxyde de ruthénium réduit par l'hydrogène fournit le métal.

Ce procédé ne réussit que difficilement pour les substances pauvres en ruthénium, et ce sont les plus nombreuses. Dans ce cas, on chauffe avec du bioxyde de baryum l'osmiure pulvérisé, en employant les précautions indiquées ci-dessus. Le produit pulvérisé est versé peu à peu dans un flacon contenant 20 parties d'eau et 10 parties d'acide chlorhydrique, maintenu plongé dans de l'eau froide. L'opération doit être faite devant une bonne cheminée, pour empêcher les petites quantités d'acide osmique entraîné par le chlore ou l'oxygène qui se dégagent de se répandre dans l'atmosphère du laboratoire. Quand toute réaction est terminée, on ajoute 1 partie d'acide nitrique, puis 2 parties d'acide sulfurique concentré. On bouche le flacon, on le secoue fortement et on laisse le sulfate de baryte se déposer. Les eaux décantées, ainsi que les eaux de lavage, sont distillées dans une cornue en verre, de manière à en expulser le quart environ. Le liquide rouge dépouillé d'osmium est évaporé à un petit volume ; on y met alors 2 à 3 parties de sel ammoniac en morceaux et quelques centimètres cubes d'acide nitrique. On évapore à sec à l'aide d'une température qui ne doit pas dépasser beaucoup 100°. On trouve dans la capsule un précipité cristallin noir-violacé, qu'on traite par une petite quantité d'eau à moitié saturée de sel ammoniac, et qu'on lave avec cette liqueur jusqu'à ce qu'elle cesse de se colorer. Le sel noir (chloriridiate d'ammoniaque contenant du ruthénium) est introduit dans un creuset de porcelaine et calciné peu à peu au rouge. Il est bon d'enfermer le creuset de porcelaine dans un creuset de terre et d'introduire quelques fragments de charbon entre les deux creusets.

L'iridium mêlé de ruthénium est fondu avec 2 fois son poids de salpêtre et 1 fois son poids de potasse monohydratée, dans un creuset d'argent, au rouge sombre, pendant une heure ou une heure et demie. On reprend par l'eau froide et on filtre sur de l'amiante. Le liquide jaune-orange qui passe contient du ruthéniate de potasse ; traité par l'acide carbonique ou l'acide nitrique jusqu'à disparition de la couleur, il laisse déposer de l'oxyde de ruthénium que l'on calcine fortement dans un creuset de charbon de cornue ; enfin, le métal est fondu au moyen du chalumeau à gaz tonnant ; l'osmium qui peut rester se dégage en vapeurs d'acide osmique, tandis que la silice et l'oxyde de chrome s'unissent à la chaux de la coupelle.

Le ruthénium ainsi obtenu doit être purifié par plusieurs fusions avec du nitre et de la potasse, jusqu'à ce que l'on ait éliminé tout l'iridium qui peut l'accompagner. La présence de ce dernier élément en proportions un peu notables se révèle le mieux par l'accroissement de densité. Celle du ruthénium est en effet égale à 11,3 (12,261 pour le ruthénium cristallisé), tandis que l'iridium a un poids spécifique égal à 22,42.

Voici le détail d'une opération servant à isoler le ruthénium :

| | |
|---|---|
| Osmiure de Colombie en paillettes | 34,10 |
| On l'a mélangé avec : | |
| Zinc | 150,00 |
| Il reste après volatilisation : | |
| Osmiure désagrégé | 33,95 |
| Portion ayant résisté au broyage | 0,50 |
| Matière employée | 30,00 |
| Bioxyde de baryum | 90,00 |
| Nitrate de baryte | 30.00 |
| Acide chlorhydrique pour l'attaque | 300,00 |
| Matière non attaquée | » |
| Acide sulfurique monohydraté pour précipiter la baryte | 60,00 |
| Oxydes d'iridium et de ruthénium | 20,50 |
| Après réduction par l'hydrogène | 19,25 |
| Potasse | 20,00 |
| Nitrate de potasse | 40,00 |
| Ruthénium réduit et dépouillé de silice | 1,85 |

On peut aussi calciner l'osmiure d'iridium mélangé à du sel marin dans un courant de chlore humide, reprendre par l'eau, précipiter par l'ammoniaque un mélange d'oxydes d'osmium et de ruthénium; expulser l'osmium en chauffant avec de l'acide azotique, enfin calciner le résidu avec de la potasse au creuset d'argent. La masse traitée par l'eau donne une solution d'où l'acide azotique sépare de l'oxyde de ruthénium.

MM. Deville et Debray (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 926) obtiennent le ruthénium pur en réduisant l'oxyde par le gaz de l'éclairage à une température qui ne dépasse pas 500°. Le métal est fondu au creuset de charbon avec 5 à 6 fois son poids de zinc. Il se forme ainsi un alliage cristallisé en dodécaèdres rhomboïdaux, qui est pulvérisé et chauffé au rouge dans l'acide chlorhydrique anhydre. Le résidu est du ruthénium cristallisé et pur.

*Rhodium.* — On peut employer, pour obtenir le rhodium, soit le produit du grillage des paillettes d'osmiure, soit plus avantageusement le *résidu en poudre* précipité par le fer. Après fusion avec de la potasse et du nitre, lavage à l'eau et traitement à l'eau régale qui éloignent la majeure partie de l'iridium, on mélange le résidu avec un grand excès de sel marin, et l'on soumet la masse portée au rouge sombre dans un tube en terre à l'action du chlore sec (méthode de M. Wœhler). Il se

forme un chlorure double de rhodium et de sodium. On traite par l'eau, ce qui donne une liqueur rose foncé, abandonnant par l'évaporation des cristaux octaédriques violets. Ces cristaux dissous fournissent immédiatement, s'ils contiennent encore de l'iridium, un précipité de chloriridiate d'ammoniaque ; l'eau mère, étant ensuite évaporée, laisse déposer de beaux prismes de chlorure double de rhodium et d'ammonium, qu'il suffit de calciner pour avoir le métal.

MM. Deville et Debray fondent les résidus avec leur poids de plomb et deux fois leur poids de litharge. Quand le creuset est bien rouge et la litharge bien fluide, on agite une ou deux fois, on laisse refroidir lentement, et on retire le culot de plomb qu'on nettoie bien et qui contient tous les métaux moins oxydables que le plomb. Le plomb est attaqué par l'acide azotique étendu de son poids d'eau, ce qui enlève le cuivre et le palladium. La substance pulvérulente qui reste est bien lavée et mélangée intimement à 5 fois son poids de bioxyde de baryum. La masse chauffée au rouge pendant une à deux heures est reprise par l'eau, puis par l'eau régale pour chasser la majeure partie de l'osmium, que l'on peut condenser à l'état d'acide osmique. Quand la liqueur a perdu toute odeur, la baryte est précipitée exactement par l'acide sulfurique. On fait bouillir, on filtre et on évapore, en ajoutant d'abord un peu d'acide nitrique, puis un grand excès de sel ammoniac. Après dessiccation à 100°, on lave avec une solution concentrée de sel ammoniac, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus sensiblement colorée en rose. Les liqueurs filtrées contenant le rhodium sont évaporées avec un grand excès d'acide nitrique pour détruire le sel ammoniac. L'évaporation est achevée dans un creuset de porcelaine, la matière mouillée avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et mélangée avec 3 à 4 fois son poids de soufre. Le tout est introduit dans un creuset de porcelaine couvert, entouré d'un second creuset et de brasque et chauffé au rouge vif.

Il reste du rhodium métallique, que l'on purifie par une ébullition prolongée avec de l'eau régale et de l'acide sulfurique concentré. Pour obtenir le rhodium tout à fait pur, celui-ci est mêlé avec 3 à 4 fois son poids de zinc; on fond au rouge faible, on brasse bien et on laisse un peu reposer, puis on coule. Au moment où l'alliage se fait, il se développe beaucoup de chaleur et il faut recouvrir le creuset pour éviter la volatilisation d'une partie du zinc. L'alliage est traité par l'acide chlorhydrique concentré, qui laisse des cristaux d'un alliage en proportions définies de zinc et de rhodium ; on dissout dans l'eau régale et l'on traite la dissolution par un excès d'ammoniaque jusqu'à dissolution complète du précipité. Après quelque temps d'ébullition et une évaporation convenable, on obtient un sel jaune (chloramidure de rhodium $= Rh^2Cl^6 10AzH^3$), que l'on purifie par plusieurs cristallisations et que

l'on calcine avec un peu de soufre dans un creuset de charbon à une haute température. Il reste du rhodium pur et aggloméré, que l'on peut ensuite fondre sans perte.

*Palladium.* — Le palladium n'entre, comme nous l'avons vu, qu'en faibles proportions dans les diverses mines de platine, 0,5 à 1,5 pour 100; il s'y trouve en paillettes ou en grains composés de fibres divergentes à partir d'un point de l'arête, et quelquefois en octaèdres réguliers. Il se rencontre aussi combiné à l'or (Brésil, Zacotinga et Condonga; Gorgo Socco, dans la province de Minas-Geraes). Le procédé le plus convenable pour l'extraire de la mine consiste à le chercher dans le résidu en poudre précipité, par le fer ou le zinc, de la solution d'où l'on a séparé la majeure partie du platine et de l'iridium par le sel ammoniac. Le précipité est redissous dans l'eau régale; la solution est exactement neutralisée par le carbonate de soude, puis additionnée de cyanure de mercure. Il se sépare par double décomposition du cyanure palladeux, $PdCy^2$, sous forme d'une poudre blanche teintée de vert par la présence d'un peu de cyanure de cuivre. Le cyanure est calciné au contact de l'air, le résidu métallique est redissous dans l'eau régale; on ajoute à la liqueur un poids de chlorure de potassium égal à 1,5 fois celui du métal; on évapore le liquide à sec, en ayant soin d'ajouter à la fin un peu d'acide nitrique. Le sel double, rouge, de palladium est lavé à l'alcool, qui enlève le chlorure double de cuivre, et enfin calciné La séparation du palladium allié à l'or s'obtient par une espèce d'inquartation. Le minerai est fondu avec 2,5 fois son poids d'argent et traité par l'acide azotique, qui dissout l'argent et le palladium en laissant l'or. Le liquide est précipité par le sel marin qui sépare l'argent, puis par le zinc. Les métaux précipités, palladium, cuivre, platine, sont traités par l'acide nitrique. La solution neutralisée exactement peut être ensuite précipitée par le cyanure de mercure ou sous forme de chlorure double palladico-ammonique.

### Propriétés physiques

Les six métaux de la famille du platine peuvent être amenés sous forme compacte et métallique par fusion, compression et martelage, ou par une exposition à une température très-élevée, lorsqu'ils résistent absolument à la liquéfaction, comme l'osmium. Par la décomposition de leurs chlorures doubles alcalins ou par précipitation chimique, on les obtient à l'état de masses spongieuses et poreuses ou de poudre impalpable (noirs).

Les propriétés physiques que nous donnons ci-dessous se rapportent aux métaux dans leur plus grand état d'agrégation et à l'état compact.

Leur couleur est blanc-grisâtre ou blanc-bleuâtre, à éclat métallique; à l'exception de l'osmium, ils sont tous plus ou moins ductiles et malléables, notamment le palladium et le platine.

| | Chaleur spéc. | Densité. | Poids atom. | Vol. atom. |
|---|---|---|---|---|
| Palladium. . . . . | 0,0593 | 11,4 (fondu) à 11°, 11,8 (écroui) | 106.5 | 9,34 |
| Platine . . . . . | 0,3243 | 21,48-21,40 à 17°,6 | 199 | 9,29 |
| Rhodium . . . . . | 0,05803 | 12,1 | 104.4 | 8,6 |
| Iridium. . . . . | 0,03259 | 22,42 à 17°,5 | 197,2 | 8,8 |
| Ruthénium. . . . . | » | 12,261 à 0° | 104 | 8,6 |
| Osmium cristallisé . . | 0,03113 | 22,447 | 199 | 8,9 |

Dans le tableau précédent les métaux sont rangés d'après l'ordre décroissant de fusibilité. On voit qu'à chaque métal lourd correspond un métal léger un peu plus fusible que lui, et chaque couple présente une fusibilité supérieure à celle des métaux du couple voisin.

Le *palladium* est notablement plus fusible que les autres métaux du groupe. Les fours qui servent pour le platine l'amènent à l'état liquide avec une extrême facilité. Soumis à la température de fusion de l'iridium, il disparaît en tournant et en répandant des vapeurs vertes, qui se condensent sous la forme d'une poussière bistre, mélange de métal et d'oxyde. L'expérience se fait sur une petite coupelle creusée dans un morceau de chaux vive. Chauffé au contact de l'air et maintenu en fusion dans une atmosphère oxydante, il roche comme l'argent au moment de sa solidification. L'oxygène dissous dans le métal liquéfié ne se dégage qu'au moment où la couche supérieure est figée; aussi le lingot qui a roché est-il caverneux, quoique sa surface soit parfaitement régulière. Le palladium est ductile, mais moins que le platine.

Après le palladium, le *platine* est le plus fusible du groupe. Une fois qu'il est fondu, si on élève encore notablement la température et qu'on en prolonge l'action, le métal se volatilise sensiblement. De même que l'argent et le palladium, il peut dissoudre l'oxygène et rocher. Pour observer ce phénomène, il faut maintenir pendant un temps assez long en fusion dans de la chaux une masse de 500 à 600 grammes au moins et découvrir brusquement le bain. Avec un refroidissement lent, le platine ne roche pas. Fondu et affiné, il est aussi doux que le cuivre; il est plus blanc que le platine ordinaire et ne possède pas la même porosité.

Le *rhodium* fond moins facilement que le platine. Un feu qui permet d'amener à l'état liquide 300 grammes de platine, ne liquéfie dans le même temps que 40 à 50 grammes de rhodium.

MM. Deville et Debray n'ont observé aucune apparence de volatilité; la fusion peut s'opérer au moyen du chalumeau et d'une petite coupelle en chaux, ou dans les fours destinés à la fusion du platine. Le métal roche à la manière du palladium. Le ton du métal fondu est à peu près

celui de l'aluminium. Il est ductile et malléable, mais seulement lorsqu'il est très-pur.

L'*iridium* peut être fondu dans un petit four à chaux, alimenté par un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène, ce dernier gaz sortant à une pression d'au moins 4 à 5 centimètres de mercure. Il convient d'agréger préalablement le métal pulvérulent par une calcination au blanc dans un creuset de charbon, et de faire disparaître toute trace d'osmium par l'action suffisamment prolongée d'une flamme oxydante.

Pour fondre 25 grammes d'iridium, il faut, le four une fois chauffé, consommer au moins 600 à 900 litres de gaz tonnant,

Après fusion l'iridium est d'un blanc pur et ressemble à l'acier poli, dont il a l'éclat. Il cède sous le choc, s'aplatit un peu et se casse comme un métal cristallin. Chauffé à blanc, il se conduit mieux sous le marteau et pourrait être forgé avec l'aide d'une virole et d'un balancier.

Le *ruthénium* est, après l'osmium, le métal le plus réfractaire. Il faut employer le dard le plus vif pour en fondre de petites quantités; encore le métal doit-il être placé à une distance de 1 ou 2 millimètres de l'extrémité du chalumeau, au point où la température est la plus élevée. Le ruthénium fondu roche comme le platine et le rhodium; il est cassant et dur comme l'iridium.

MM. Deville et Debray ont essayé en vain de fondre l'*osmium* en chauffant ce corps dans un creuset en charbon de cornues entouré d'un creuset en chaux chauffé dans le four de la figure 184, à la température de fusion du rhodium.

Le même corps, chauffé à la température de fusion du ruthénium, avec une flamme qui n'est ni oxydante ni réductrice, se volatilise sans éprouver la moindre trace de fusion.

L'osmium est dur, raye le verre et possède l'éclat métallique et une teinte bleuâtre particulière; il n'est ni ductile ni malléable.

### Effets catalytiques.

Tous les métaux du groupe du platine possèdent plus ou moins la propriété de déterminer, par leur simple contact, un grand nombre de réactions chimiques; ces phénomènes, auxquels Berzélius a donné le nom de phénomènes *catalytiques*, ne dépendent pas uniquement de la porosité des éléments à l'état de mousse ou de noir, car on les retrouve dans les métaux fondus ou forgés.

La mousse de platine et le noir de platine s'échauffent au rouge lorsqu'on les porte dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène, et en

provoquent l'explosion. Le même effet se réalise avec une lame de platine bien propre et chauffée préalablement à 250 ou 300°.

Tout le monde connaît l'expérience de la lampe sans flamme consistant à plonger dans la flamme d'un bec Bunsen une spirale en fil de platine fin. Au moment où celle-ci est rouge, on éteint un instant le bec, puis on rouvre aussitôt le robinet. La spirale, qui avait cessé de devenir incandescente pendant un instant, rougit de nouveau et provoque à son contact la combustion du gaz. Avec quelques précautions, on peut arriver à maintenir ainsi la spirale incandescente sans que le jet de gaz se rallume. Des phénomènes analogues s'observent si l'on plonge une spirale formée d'un fil fin de platine et chauffée dans un mélange d'air et de vapeur d'éther ou d'air et d'ammoniaque. Dans le dernier cas, le fil s'enveloppe de nuages blancs de nitrate d'ammoniaque.

Au contact de la mousse, de l'éponge ou du noir de platine, l'alcool est converti en acide acétique et en aldéhyde ; l'ammoniaque est brûlée et transformée en azotite et en azotate, voire même en eau et en vapeur nitreuse ; l'acide sulfureux sec s'unit à l'oxygène et se convertit en acide sulfurique anhydre.

Lorsqu'on chauffe du platine en mousse dans un courant d'acétylène, le carbure est décomposé avec incandescence, le platine se gonfle et se change en une poudre noire très-divisée et très-volumineuse, qui renferme des proportions de plus en plus considérables de carbone platinifère. Dans cette expérience, le métal ne s'enveloppe pas seulement d'une couche de noir de fumée, mais il se diffuse dans toute la masse par une sorte de cémentation. Cette réaction curieuse permet d'expliquer l'altération des vases de platine sous l'influence des flammes réductrices. On les voit se recouvrir d'une couche de suie contenant du métal, qui reste sous la forme d'une mousse légère lorsqu'on brûle cette suie, et qui ternit le brillant des parois.

Le palladium produit des phénomènes analogues ; il en est de même de l'osmium, de l'iridium, du rhodium et du ruthénium.

Le rhodium précipité en poudre de ses solutions, par réduction au moyen de l'alcool ou de l'acide formique, possède la propriété très-curieuse de décomposer l'acide formique à la température ordinaire, avec production de chaleur ; il se dégage volumes égaux d'acide carbonique et d'hydrogène ; le phénomène est continu.

$$\text{CH}^2\text{O}^2 = \text{CO}^2 + \text{H}^2.$$

Avec l'alcool en présence d'un alcali et à une douce chaleur, on obtient de l'acétate avec dégagement d'hydrogène.

Ce sont là des phénomènes de combustion provoqués par la présence du rhodium, et se passant dans la molécule complexe :

$$C^2H^4O + KHO = 2H^2 + C^2H^3KO^3.$$

L'iridium et le ruthénium agissent dans le même sens que le rhodium, tandis que le platine et le palladium n'ont pas d'action sur l'acide formique.

D'après Schœnbein (*Annales de Chimie et de Physique*, (4), t. VII, p. 103), le ruthénium, le rhodium, le noir de platine et l'iridium agissent sur l'eau de chlore et les hypochlorites en dégageant de l'oxygène et en formant de l'acide chlorhydrique ou un chlorure métallique. Le ruthénium est surtout actif.

Nous avons déjà insisté ailleurs (voyez *Hydrogène*, p. 335) sur l'énergie avec laquelle le palladium et le platine condensent l'hydrogène et le maintiennent occlus. Une partie des propriétés catalytiques de ces métaux trouve son explication dans cette faculté d'absorber et de condenser les gaz et de les mettre ainsi en conflit sous un petit volume ; mais il n'est pas établi que cette cause soit la seule qui agisse. Les propriétés si curieuses du rhodium qui provoque dans l'acide formique un mode de décomposition tout à fait inattendu, plaident en faveur d'une action spécifique, liée probablement à un mouvement moléculaire propre à ces métaux.

Les métaux du platine s'obtiennent facilement à l'état de mousse ou d'éponge par la décomposition sèche des chlorures ammoniacaux doubles ou des chlorures doubles de potassium ; dans ce dernier cas, il est nécessaire de laver le produit avec de l'eau pour éliminer le chlorure alcalin. On facilite la réduction par l'intervention de l'hydrogène, surtout lorsque l'on a en vue d'isoler des métaux tels que l'iridium, le rhodium ou le ruthénium, qui sont susceptibles de former des oxydes relativement stables.

Le noir de platine se prépare en réduisant par l'alcool une solution chaude de chlorure platineux, $PtCl^2$, dans une lessive concentrée de potasse; le précipité, très-divisé, est lavé à l'alcool, à l'acide chlorhydrique, à la potasse, et enfin à l'eau; il se présente sous la forme d'une poudre ténue qui tache fortement les doigts en noir.

En décomposant par l'eau les combinaisons volatiles que forme le sous-chlorure de platine avec l'oxyde de carbone, on obtient également du noir. Le produit séché peut absorber près de 250 fois son volume d'oxygène; il ne représente jamais du platine pur. Des procédés de réduction analogues et notamment la réduction par l'acide formique sont employés pour précipiter les métaux du groupe du platine sous la forme de noirs actifs, rhodium, ruthénium.

Stenhouse (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLVI, p. 36) prépare un charbon platiné qui jouit des propriétés catalytiques du métal. A cet effet, on fait bouillir durant dix à quinze minutes du charbon de bois en poudre grossière ou en morceaux avec une solution de bichlorure de platine. Lorsqu'il est imprégné complètement, on calcine au rouge dans un creuset fermé. La solution est dosée de manière à laisser 9 parties de platine réparti dans 150 grammes de charbon. L'activité du produit varie selon sa richesse en métal.

### Analyse spectrale.

Avec l'étincelle dans les solutions de chlorures, les métaux du platine donnent les raies suivantes :

Palladium : 569,6 ; 566,8 ; 554,7 (assez vive) ; 539,3 ; 529,4 ; (très-vive) ; 516,5 (vive) ; 511,4 (double) ; 421,4.

Platine : 547,6 (vive) ; 539,0 ; 530,2 (assez vive) ; 522,8 ; 505,9 ; 455,4 ; 444,2.

Dans le gaz, le chlorure de platine donne pendant un instant de belles bandes.

Osmium : 442,2.

Iridium . . . . . 634,7 } 529,9
et ruthénium . . . . . 344,9 } ?

Rhodium ?

### Propriétés chimiques.

Les six métaux du groupe sont plus ou moins altérables sous l'influence de l'oxygène et du chlore ; mais ils se rapprochent par la facilité avec laquelle ils cèdent aux réducteurs les éléments auxquels ils sont combinés. Leurs affinités principales sont pour les éléments halogènes, chlore, brome, iode, ainsi que pour le cyanogène. Leurs perchlorures s'unissent facilement aux chlorures de potassium et d'ammonium pour donner des sels doubles généralement peu solubles.

Tous les métaux qui accompagnent le platine forment des sulfites doubles incolores, dont la formule générale est :

$$[3(S\Theta^2K^2\Theta) \,.\, 2S\Theta^2 \,.\, M\Theta + Aq]; \quad 3(SO^2KO) \,.\, MO \,.\, 2SO^2 + Aq.$$

Ces sulfites traités par l'acide chlorhydrique dégagent 3 molécules d'acide sulfureux.

*Oxygène.* — Le platine et l'iridium ne s'unissent directement à l'o gène à aucune température. Le palladium est plus oxydable que l'ar à basse température et sa surface est généralement ternie par une l

couche d'oxyde. Quand on veut faire avec lui l'expérience de la lampe sans flamme, il faut commencer par chauffer sa surface dans une flamme réductrice. On réussit très-bien cette expérience en mettant une plaque de palladium dans un courant de gaz de l'éclairage mêlé d'air tel qu'il sort de la toile métallique d'une lampe ordinaire. Avec cette lampe on chauffe la lame, puis on éteint la flamme en fermant le robinet. Quelques instants après, le métal étant encore un peu chaud, on rend le gaz et le palladium devient incandescent.

Le rhodium chauffé dans l'oxygène s'oxyde superficiellement, comme le palladium, et sa surface devient bleuâtre.

Le ruthénium s'oxyde directement au rouge et donne de l'oxyde, $(RuO^2)\,RuO^2$, qui se volatilise en répandant une odeur semblable à celle de l'acide osmique et se dépose sous forme d'un enduit brun. Sa surface, lorsqu'il sort du feu d'oxydation, est brun-noirâtre.

De tous les métaux du groupe du platine l'osmium est le plus altérable sous l'influence de l'oxygène. Sous forme spongieuse il exhale déjà à la température ordinaire une odeur sensible d'acide osmique. L'osmium compact ne s'oxyde qu'à une température supérieure à celle de la fusion du zinc.

*Chlore et métalloïdes.* — Le chlore se combine directement à tous les métaux du groupe du platine, lorsque ceux-ci sont chauffés en présence du gaz. L'attaque est d'autant plus aisée que le métal est plus divisé. Pour le rhodium et l'iridium elle est facilitée par la présence d'un chlorure alcalin.

Le palladium se combine directement à l'iode, qui est sans action sur les autres métaux du groupe.

Le soufre, le phosphore, l'arsenic, s'unissent directement au palladium et au platine.

Le platine réagit facilement sur le silicium. Il suffit de chauffer le métal au contact de la silice et d'un corps réducteur pour obtenir un siliciure cassant.

*Acides.* — L'acide azotique dissout le palladium, ainsi que l'osmium divisé ; mais il est sans action sur l'osmium compact. Le platine n'est soluble que dans l'eau régale ; cependant, lorsqu'il est allié à une proportion convenable d'argent, il se dissout par entraînement dans l'acide azotique.

L'iridium et le rhodium ne sont attaqués par l'eau régale que s'ils sont alliés à une certaine proportion de platine. Le bisulfate de potasse, les alcalis caustiques en présence de l'air ou de l'azotate de potasse oxydent à chaud l'iridium et le rhodium. Le ruthénium est inattaquable par le sulfate acide de potasse, mais très facilement attaqué par la potasse fondue en présence du nitre ou du chlorate de potasse.

### Analyse, équivalents.

Nous renvoyons pour les procédés d'analyse, de dosage et de séparation des métaux de cette famille aux composés de chacun d'eux. Leurs principaux caractères sont fondés sur l'emploi des réactifs par voie humide ; généralement on les dose à l'état métallique et on utilise pour les reconnaître la facile réduction de leurs chlorures et de leurs oxydes et le peu de solubilité des chlorures doubles de potassium ou d'ammonium.

C'est par l'analyse des chlorures doubles de potassium ou d'ammonium, sels faciles à obtenir purs et bien cristallisés, que l'on détermine l'équivalent ou le poids atomique.

### Usages.

Le plus important de tous est le platine ; les autres ne servent qu'alliés à un excès du premier.

La fabrication d'ustensiles de laboratoire et de grandes chaudières pour la distillation de l'acide sulfurique, en Russie la fabrication des monnaies, consomment la totalité du métal exploité.

FIN DU TOME PREMIER.

# TABLE DES MATIÈRES

## LIVRE PREMIER

### PHÉNOMÈNES GÉNÉRAUX


Introduction . . . . . 1

CHAPITRE Ier

OBJET ET BUT DE LA CHIMIE — DÉFINITION DES PHÉNOMÈNES GÉNÉRAUX DONT ELLE S'OCCUPE.

Changements d'état physique. . . . . 2
— allotropiques d'état. . . . 3
Combinaisons et décompositions chimiques. . . . . 6
Solution . . . . . 8
Éléments. . . . . 9

CHAPITRE II

NOMENCLATURE ET SYMBOLES.

Éléments. . . . . 12
Combinaisons. . . . . 13
Historique . . . . . 13
Acides . . . . . 15
Composés binaires oxygénés non acides . . . . . 17
Combinaisons binaires non oxygénées et non acides. . . . . 18
Alliages. . . . . 19
Sels. . . . . 9

CHAPITRE III

CARACTÈRES PHYSIQUES DES CORPS.

Les trois états de la matière dans leurs relations mutuelles . . . . . 23
État solide. . . . . 40
Cristallisation et cristaux. . . . . 41
Fusion. . . . . 42
Surfusion. . . . . 42
Sublimation. . . . . 43
Sublimation indirecte . . . . 46
Cristallisation par solution. . . 48
Sursaturation. . . . . 50
De la forme des cristaux. . . . . 52
Formes simples et formes composées. . 56
1er Système. — Cubique. . . . 59
2e Système. — Tétragonal. . . 62
3e Système. — Hexagonal. . . 65
4e Système. — Rhombique . . 67
5e Système. — Monosymétrique 70
6e Système. — Asymétrique. . 71
De l'hémiédrie. — Cristaux hémiédriques. 71
Hémiédrie dans le système régulier. 72
— dans les autres systèmes. 75
Relations des formes cristallines avec les caractères physiques. . . . . 77
Principes généraux sur lesquels repose la la détermination d'un cristal. . . . . 77
Propriétés physiques des corps solides et liquides . . . . . 80
Densité . . . . . 81
Point de fusion. . . . . 85
— d'ébullition . . . . . 86
Solubilité des corps solides.. . . . 94
Partage d'un corps solide entre deux dissolvants qui ne se mélangent pas . . . . . 99
Diffusion des liquides ou diffusion moléculaire. — Osmose. — Endosmose. — Dialyse. . . . . 99
Gaz. . . . . 103
Densité des gaz. . . . . 106
Méthode de Bunsen. . . . . 108
Densité des vapeurs. . . . . 110
Méthodes de Gay-Lussac et Hofmann . . . . . 110
Méthode de M. Dumas. . . . 111
Procédé de M. V. Meyer. . . . 113
Diffusion des gaz. . . . . 117
Solubilité des gaz.. . . . . 127

## CHAPITRE IV

### DE L'AFFINITÉ ET DES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES EN GÉNÉRAL.

Historique . . . . . 133
Combinaisons. . . . . 148
Des divers genres de combinaisons. 148
Conditions qui déterminent les combinaisons et les décompositions. . 149
Combinaison indirecte ou à l'état naissant . . . . . 151
Déplacement d'un corps par un autre. 152
Double déplacement, double échange, double décomposition. . . . . 153
Décompositions directes ou simples, complètes et incomplètes. . . . 153
Considérations générales sur l'intervention des agents physiques (chaleur, lumière, électricité) dans les phénomènes chimiques. . . . . 154
Phénomènes de dissociation. . . . . 156
Eau. . . . . 157
Oxyde de carbone. . . . . 164
Acide sulfureux. . . . . 164
— chlorhydrique . . . . . 165
— carbonique. . . . . 165
Dissociation des corps solides.. . . . . 166
Transformations allotropiques. . . 169
Appareils d'étude . . . . . 170
Dissociation dans un système homogène gazeux. . . . . 173
Théorie des phénomènes de dissociation. . . . . 174
Conditions de possibilité des phénomènes de dissociation. . . . . 177

## CHAPITRE V

### LOIS NUMÉRIQUES OU RAPPORTS PONDÉRABLES SUIVANT LESQUELS S'EFFECTUENT LES COMBINAISONS CHIMIQUES.

Aperçu historique. . . . . 179
Loi de Richter . . . . . 184
I. — Loi de la conservation du poids de la matière mise en jeu dans le réactions chimiques . . . . . 188
II. — Loi des proportions fixes et définies . . . . . 189
III. — Lois de multiples ou des proportions multiples . . . . . 191
IV. — Loi des combinaisons en volumes des gaz. — Loi de Gay-Lussac. . . . 194
V. — Équivalents, nombres proportionnels, proportions chimiques. — Loi des équivalents. . . . . 197

## CHAPITRE VI

### DÉTERMINATION DES ÉQUIVALENTS.

1° Détermination expérimentale des équivalents chimiques. . . . . 204
2° Examen général des considérations sur lesquelles on se fonde pour choisir tel nombre équivalent plutôt qu'un multiple ou un sous-multiple. . . . . 207
Isomorphisme. . . . . 208
Équivalence de substitution. . . . 214
Considérations fondées sur les densités des gaz et des vapeurs. . . 225
3° Considérations fondées sur les densités à l'état solide . . . . . 237
4° Chaleurs spécifiques. — Loi de Dulong et Petit . . . . . 240
5° Discussion sur l'ensemble des considérations influant dans la détermination des poids atomiques . . . . . 248

## CHAPITRE VII

PRINCIPES DE THERMOCHIMIE . . 256

Données numériques de la thermochimie . . . . . 261
Méthodes calorimétriques. . . . . 263
Calorimètre à mercure. . . . . 265
Calorimètre à glace de Bunsen. . . 266
Appareils calorimétriques de M. Berthelot . . . . . 267

# LIVRE DEUXIÈME

## ÉLÉMENTS OU CORPS SIMPLES

## CHAPITRE Ier

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ÉLÉMENTS.

États physiques. . . . . 273
Propriétés organoleptiques . . . . . 275
Couleur . . . . . 275
Action des éléments sur la lumière. — Spectroscopie. . . . . 276
Méthode expérimentale. . . . . 278

I. Spectroscopes. . . . . 279
II. Examen de la lumière émise par les gaz simples . . . . 279
III. Examen spectroscopique des solides. . . . . 281
IV. Des moyens de représenter les observations spectroscopiques. . . . . 285
ies cristallines. . . . . 288
iabilité. — Ductilité. — Ténacité. . 289
Malléabilité. . . . . 289
Ductilité . . . . . 289
Ténacité . . . . . 290
té. . . . . 290
uctibilité calorifique et électrique. . 291
ibilité . . . . . 292
ité des éléments . . . . . 293

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ÉLÉMENTS.

Conditions déterminantes . . . . . 295
Tonalité thermique . . . . . 307
Formes et types des composés binaires. 307
Fonctions des composés binaires. . . . 314

CHAPITRE III

CLASSIFICATION ET RELATIONS DES CORPS SIMPLES. . . . . 316

Relations entre les équivalents ou les poids atomiques et les propriétés des éléments. . . . . 319

# LIVRE TROISIÈME

## ÉTUDE PARTICULIÈRE DES ÉLÉMENTS

### MÉTALLOÏDES

CHAPITRE Ier

PREMIÈRE FAMILLE. — HYDROGÈNE.

ogène . . . . . 329
Propriétés physiques. . . . . 330
Raies . . . : . . . . . 339
État naturel . . . . . 339
Préparation. . . . . 340
Propriétés chimiques de l'hydrogène . . . . . 347
Applications. . . . . 347
Équivalent, poids atomique. . 347
Analyse . . . . . 348

CHAPITRE II

IXIÈME FAMILLE. — FAMILLE DU CHLORE OU DES HALOGÈNES.

FLUOR. — CHLORE. — BROME. — IODE.

. . . . . 349
. . . . . 352
Propriétés physiques. . . . . 354
État naturel. . . . . 358
Préparation . . . . . 358
Propriétés chimiques . . . . 364
Hydrate de chlore. . . . . 368
Équivalent du chlore. . . . . 368
Applications du chlore . . . . 370
Analyse . . . . . 370
Brome. . . . . 375
Propriétés physiques. . . . . 375
État naturel. . . . . 377
Préparation. . . . . 378
Eau mère des marais salants. . . . . 379
Sels de Stassfurt. . . . . 379
Eau mère des cendres de varechs . . . . . 380
Propriétés chimiques. . . . . 381
Équivalent, poids atomique. . 382
Applications. . . . . 383
Analyse. . . . . 383
Iode. . . . . 383
Propriétés physiques. . . . . 384
Forme cristalline. . . . . 384
État naturel. . . . . 385
Préparation. . . . . 386
Propriétés chimiques. . . . . 387
Usages. . . . . 389
Analyse. . . . . 389
Équivalent ou poids atomique . 389

CHAPITRE III

TROISIÈME FAMILLE OU FAMILLE DE L'OXYGÈNE.

OXYGÈNE. — SOUFRE. — SÉLÉNIUM. — TELLURE.

Oxygène . . . . . 391
Historique de sa découverte. . 391
L'oxygène peut être obtenu sous deux états allotropiques . . 395
1° Oxygène ordinaire. . . . . 396

[illegible]
Usages. [illegible]
Analyse. [illegible]
Sélénium. [illegible]
Propriétés chimiques. [illegible]
Équivalent et poids atomique. [illegible]
Usages. [illegible]
Analyse. [illegible]
Tellure. [illegible]
État naturel. [illegible]
Préparation. [illegible]
Propriétés chimiques. [illegible]
Équivalent, poids atomique. [illegible]
Analyse. [illegible]
Usages. [illegible]

## CHAPITRE IV

### [illegible] FAMILLE.

### AZOTE. — AIR ATMOSPHÉRIQUE. — PHOSPHORE. — ARSENIC. — ANTIMOINE. — BISMUTH.

Azote ou nitrogène. . . . . 444
Propriétés physiques. . . . . 446
État naturel. . . . . 450
Préparation. . . . . 450
Propriétés chimiques. . . . . 452
Usages. . . . . 457
Équivalent, poids atomique. . . 457
Analyse. . . . . 458
Air atmosphérique. . . . . 458
Composition de l'air. . . . . 460
Densité. . . . . 461
Indice de réfraction. . . . . 461
Sonorité. . . . . 461
Vapeur d'eau. . . . . 462
Acide carbonique. . . . . 462
Propriétés chimiques. . . . . 465
Analyse de l'air. . . . . 465
Phosphore. . . . . 471
Phosphore ordinaire. . . . . 472
État naturel. . . . . 475
Préparation. . . . . 475
Propriétés chimiques. . . . . 478
Usages. . . . . 480
Équivalent et poids atomique. . 480
Analyse. . . . . 481
Modifications allotropiques du phosphore. . . . . 482
Propriétés chimiques. . . . . 483
Usages. . . . . 483
Arsenic. . . . . 483
Propriétés physiques. . . . . 483
État naturel. . . . . 483
Préparation. . . . . 484
Propriétés chimiques. . . . . 484
Équivalent et poids atomique. . 485
Usages. . . . . 485
Analyse. . . . . 485
Antimoine. . . . . 485
Propriétés physiques. . . . . 485
État naturel. . . . . 485
Préparation. . . . . 486
Propriétés chimiques. . . . . 486
Usages. . . . . 487
Équivalent, poids atomique. . 487
Analyse. . . . . 488
Bismuth. . . . . 488
Propriétés physiques. . . . . 488
État naturel. . . . . 488
Propriétés chimiques. . . . . 489
Usages. . . . . 491
Équivalent, poids atomique. . 491
Analyse. . . . . 491

## CHAPITRE V

### CINQUIÈME FAMILLE.

### BORE. — CARBONE. — SILICIUM.

Bore. . . . . 502
1° Bore amorphe. Préparation. 503
2° Bore cristallisé ou diamant de bore. . . . . 504
État naturel. . . . . 508
Propriétés chimiques. . . . . 508
Équivalent, poids atomique. . 510
Usages. . . . . 512
Analyse. . . . . 512

## CHAPITRE VI

### SIXIÈME FAMILLE.

### CARBONE ET SILICIUM.

Carbone. . . . . 514
Graphite. . . . . 516
État naturel. . . . . 517
Préparation. . . . . 517

Carbone amorphe, charbon. . 517
Propriétés chimiques. . . . . 524
Caractères chimiques servant à distinguer les diverses variétés du carbone. . . . . 526
Poids atomique, équivalent. . 527
Analyse. . . . . 529
Silicium . . . . . 530
Silicium amorphe . . . . . 530
— graphitoïde. . . . . 533
— octaédrique. . . . . 534
Équivalent, poids atomique. . 537
Analyse. . . . . 538

## MÉTAUX

### CHAPITRE VII

PREMIÈRE FAMILLE. — MÉTAUX ALCALINS.

Historique et préparation des métaux alcalins. . . . . 539
Potassium et sodium. . . . . 539
Rubidium et césium. . . . . 547
Lithium. . . . . 548
Thallium. . . . . 549
Propriétés physiques des métaux alcalins . . . . . 550
Lithium . . . . . 552
Sodium. . . . . 552
Potassium. . . . . 552
Rubidium. . . . . 552
Césium. . . . . 553
Thallium. . . . . 553
État naturel. . . . . 553
Propriétés chimiques des métaux alcalins . . . . . 556
Usages. . . . . 557
Analyse et détermination de l'équivalent. . . . . 557

### CHAPITRE VIII

DEUXIÈME FAMILLE. — MÉTAUX DIATOMIQUES.

Première section. — Calcium, strontium, baryum. . . . . 559
État naturel . . . . . 560
Préparation. . . . . 560
Procédé Bunsen, modifié par Matthiessen. . . . . 561
Propriétés physiques et chimiques. . 563
Calcium . . . . . 563
Strontium. . . . . 564
Baryum . . . . . 564
Analyse et détermination de l'équivalent . . . . . 564
Usages. . . . . 565
Deuxième section. — Magnésium, zinc, cadmium, indium . . . . . 565
Magnésium . . . . . 567
État naturel . . . . . 570
Propriétés physiques. . . . . 570
Propriétés chimiques. . . . . 570
Usages. . . . . 570
Analyse . . . . . 571
Équivalent. . . . . 571
Zinc. . . . . 571
État naturel. . . . . 572
Extraction et purification. . . 572
Propriétés physiques. . . . . 577
Propriétés chimiques. . . . . 578
Usages. . . . . 580
Analyse. . . . . 581
Équivalent, poids atomique. . . 581
Cadmium. . . . . 581
Propriétés . . . . . 582
Analyse. . . . . 583
Équivalent . . . . . 583
Usages. . . . . 583
Indium. . . . . 583
État naturel. . . . . 584
Extraction et préparation. . . 584
Propriétés. . . . . 585
Troisième section. — Chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt, uranium. . . 586
Chrome . . . . . 589
État naturel. . . . . 588
Préparation. . . . . 588
Propriétés . . . . . 590
Analyse . . . . . 591
Équivalent . . . . . 591
Manganèse . . . . . 591
Préparation. . . . . 591
Propriétés . . . . . 593
Analyse. . . . . 594
Équivalent . . . . . 594
Fer . . . . . 594
État naturel. . . . . 595
Préparation et extraction. . 595
Méthode du haut fourneau. . . 597
Propriétés . . . . . 604
Usages. . . . . 607
Analyse . . . . . 607
Équivalent . . . . . 607
Modification allotropique du fer. 607
Nickel. . . . . 608
Analyse . . . . . 610
Équivalent . . . . . 610
Cobalt . . . . . 610
État naturel . . . . . 610
Préparation. . . . . 610
Analyse. . . . . 611
Équivalent . . . . . 611
Uranium . . . . . 612
État naturel. . . . . 612
Préparation. . . . . 613
Propriétés . . . . . 614

Analyse . . . . . 615
Équivalent . . . . . 615
Usages . . . . . 615
Quatrième section. — Cuivre, plomb, mercure . . . . . 615
Cuivre . . . . . 615
État naturel . . . . . 616
Préparation et purification . . . 616
Raffinage . . . . . 619
Propriétés . . . . . 620
Densité . . . . . 621
Usages . . . . . 623
Analyse . . . . . 623
Équivalent . . . . . 623
Modifications allotropiques . . . 623
Mercure . . . . . 625
Extraction . . . . . 625
Purification . . . . . 628
Propriétés . . . . . 629
Usages . . . . . 631
Analyse . . . . . 632
Équivalent . . . . . 632
Plomb . . . . . 633
État naturel . . . . . 633
Extraction et purification . . . 633
Propriétés physiques . . . . . 637
Propriétés chimiques . . . . . 638
Usages . . . . . 639
Analyse . . . . . 639
Équivalent . . . . . 640
Modification allotropique du plomb . . . . . 640

## CHAPITRE IX

TROISIÈME FAMILLE. — GLUCINIUM, ALUMINIUM, GALLIUM, CÉRIUM, LANTHANE, DIDYME, YTTRIUM, ERBIUM, TERBIUM ET AUTRES MÉTAUX DE LA SAMARSKITE ET DE LA GADOLINITE, THORIUM.

Généralités . . . . . 642
Glucinium . . . . . 643
Propriétés physiques . . . . . 646
Propriétés chimiques . . . . . 646
Spectre . . . . . 646
Équivalent, poids atomique . . 646
Aluminium . . . . . 647
Propriétés . . . . . 651
Usages . . . . . 652
Analyse . . . . . 652
Équivalent . . . . . 652
Gallium . . . . . 653
État naturel . . . . . 654
Extraction . . . . . 654
Propriétés . . . . . 655
Équivalent . . . . . 656
Métaux de la cérite : cérium, lanthane, didyme, et métaux de la gadolinite et de la samarskite de la Caroline du Nord : yttrium, erbium, terbium, etc. . . . 657
Thorium . . . . . 660

## CHAPITRE X

QUATRIÈME FAMILLE. — MOLYBDÈNE ET TUNGSTÈNE.

Molybdène . . . . . 661
État naturel . . . . . 662
Préparation . . . . . 662
Analyse . . . . . 663
Équivalent . . . . . 664
Tungstène . . . . . 664
Préparation . . . . . 665
Propriétés . . . . . 665
Analyse . . . . . 665
Équivalent, poids atomique . . 666

## CHAPITRE XI

CINQUIÈME FAMILLE. — VANADIUM, NIOBIUM, TANTALE.

Vanadium . . . . . 668
État naturel . . . . . 668
Préparation . . . . . 669
Usages . . . . . 672
Analyse . . . . . 672
Équivalent . . . . . 672
Niobium et tantale . . . . . 673

## CHAPITRE XII

SIXIÈME FAMILLE. — ZIRCONIUM, TITANE, ÉTAIN

Zirconium . . . . . 677
État naturel . . . . . 677
Préparation . . . . . 677
Analyse . . . . . 679
Équivalent . . . . . 680
Titane . . . . . 680
État naturel . . . . . 680
Préparation et propriétés . . .
Analyse . . . . . 681
Équivalent . . . . . 682
Étain . . . . . 682
État naturel . . . . . 682
Préparation et extraction . . . 682
Propriétés . . . . . 684
Propriétés chimiques . . . . . 686
Applications . . . . . 687
Analyse . . . . . 687
Équivalent . . . . . 688

## CHAPITRE XIII

SEPTIÈME FAMILLE. — ARGENT ET OR.

Argent . . . . . 690
État naturel . . . . . 690
Extraction . . . . . 692
Préparation de l'argent pur . . 693
Propriétés physiques . . . . . 695
Propriétés chimiques . . . . . 696
Usages . . . . . 697

Analyse. . . . . 697
Équivalent . . . . . 697
Or. . . . . 697
État naturel. . . . . 697
Extraction de l'or. . . . . 699
Préparation de l'or pur. . . . 701
Propriétés. . . . . 701
Propriétés chimiques. . . . . 702
Usages. . . . . 702
Analyse. . . . . 702
Équivalent, poids atomique. . 703

## CHAPITRE XIV

### MÉTAUX DU GROUPE DU PLATINE.

PLATINE, IRIDIUM, OSMIUM, PALLADIUM, RHODIUM, RUTHÉNIUM.

Historique . . . . . 704
État naturel . . . . . 705
Extraction et séparation des métaux de la mine de platine. . . . . 706
Platine. . . . . 706
Extraction du platine par simple fusion. . . . . 712
Procédé par coupellation. . . 713
Iridium . . . . . 713
Osmium . . . . . 714
Ruthénium. . . . . 716
Rhodium. . . . . 718
Palladium . . . . . 720
Propriétés physiques. . . . . 720
Effets catalytiques. . . . . 722
Analyse spectrale. . . . . 725
Propriétés chimiques. . . . . 725
Oxygène. . . . . 725
Chlore. . . . . 726
Analyse. . . . . 727
Usages. . . . . 727

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME PREMIER.

20 785. — Typographie A. Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.